V-109.12.

[6 (072) (47.711 К.)]

Том IV. Выпуск V.

НАУЧНЫЕ ЗАПИСКИ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИНСТИТУТА САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

[Scientific Notes of the Sugar Industry]

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
ПРОФ. И.А. КУХАРЕНКО

КИЕВ 1927

ИЗДАНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИНСТИТУТА
САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Содержание.

	Стр.
От редакции	139
Материалы к изучению кристаллизации сахарозы. Проф. И. А. Кухаренко и инж.-техн. Б. Г. Савинов.	139
Известняки, их исследование и техническая оценка. I. Общие положения. Проф. И. А. Кухаренко	143
II. Краткий геологический очерк. Проф. В. Н. Чирвинский	144
III. Сведения о составе известняков, применяемых на сахарных заводах. Проф. И. А. Кухаренко	150
IV. Химико-аналитическое исследование известняка. Проф. Н. А. Тананаев	158
V. Техническая оценка известняков. Проф. И. А. Кухаренко	172
Новое в литературе	174

От редакции.

Научные Записки Государственного Экспериментального Института Сахарной Промышленности, будучи ограничены в средствах, в первую очередь публикуют на своих страницах оригинальные, нигде ранее не опубликованные, экспериментальные работы.

Редакция особенно охотно предоставляет в журнале место оригинальным экспериментальным статьям технического персонала, работающего на заводах, а также начинающим исследователям, вследствие чего просит таких лиц присылать для напечатания в „Записках" в виде статей или заметок результаты их экспериментальной работы в любой отрасли техники, химии, агрономии, экономики, труда и организации сахарного производства.

Ввиду того, что для издания „Научных Записок" редакция располагает весьма скромными средствами, она, покамест, вынуждена воздержаться от печатания об'емистых статей. Максимум места, которое может быть предоставлено в журнале для напечатания особенно важных и интересных статей это $^1/_2$ печатного листа (восемь страниц журнала). Редакция оставляет за собой право в случае надобности сокращать присылаемые ей статьи.

Во избежание задержки в печатании, лишней переписки и возвращения авторам рукописей для переработки и сокращения, присылаемые для напечатания статьи должны быть весьма кратко, сжато изложены, экспериментальный цифровой материал должен быть вполне обработан и сведен в несложные таблицы. Рукописи должны быть написаны четко, или, что еще лучше, переписаны машиной на одной стороне листа с достаточной ширины полями и подписаны автором даже в том случае, если бы автор выразил желание опубликовать свою статью под псевдонимом.

Рисунки, если бы ими нужно было иллюстрировать текст, должны быть вычерчены **толстыми** линиями на ватманской бумаге тушью без каких либо цветных линий, цветных надписей, цветной штриховки, даже размеры, если они нужны, должны быть показаны тушью. Рисунки должны быть подклеены одним краем в соответствующем месте руко-

От редакции.

Согласно с постановлением Укрнауки Киевская научно-исследовательская кафедра технологии сельско-хозяйственных производств реорганизуется в Государственный Экспериментальный Институт Сахарной Промышленности.

В связи с этим Записки научно-исследовательской кафедры технологии сельско-хозяйственных производств переименовываются в Научные Записки Государственного Экспериментального Института Сахарной Промышленности и отныне это издание является оффициальным органом Института.

Доводя об этом до сведения всех подписчиков, сообщаем, что в связи с получением от Укрнауки кредитов на развитие издательской деятельности, Научные Записки Г.Э.И.С.П. значительно увеличат свою активность. В предстоящем году предположено выпустить два тома Научных Записок по 25 печатных листов каждый с перспективой дальнейшего увеличения издания до пределов, в которых оно могло бы в полной мере удовлетворять всем запросам развивающейся Сахарной Промышленности С.С.С.Р.

Редакция Научных Записок Г.Э.И.С.П., приступая к разрешению этого задания Укрнауки, отдает себе отчет в том, что таковое может быть полностью осуществлено лишь при максимальном напряжении всех творческих сил, которые будут концентрировать свои исследовательские интересы вокруг Научных Записок Г.Э.И.С.П.

Редакция, со своей стороны, приложит все усилия к тому, чтобы создать условия, благоприятствующие выявлению и максимальному развитию творческих сил страны, направленных к разрешению проблем, выдвигаемых развивающейся Сахарной Промышленностью С.С.С.Р.

Материалы к изучению кристаллизации сахарозы.

Проф. И. А. Кухаренко и инж.-техн. Б. Г. Савинов.

24-ое сообщение[1]).

39. Приложение новой теории растворов проф. И. А. Кухаренко к об'яснению процесса образования „муки".

Образование „муки", то-есть мелких вторичных кристаллов сахара в утфеле, относится к числу явлений, нежелательных для нормального хода производства по хорошо всем известным причинам. Изучение сущности этого процесса является шагом к его устранению. Однако, нужно констатировать, что в мировой специальной литературе нет достаточно убедительных попыток обосновать сущность процесса образования „муки" на научном фундаменте.

В практике сахарного производства известен целый ряд эмпирических предписаний, следуя которым можно избегнуть нежелательного появления „муки". Первое, и самое главное из этих условий—вести уваривание утфеля и охлаждение его в мешалках, удерживая межкристальный сироп в пределах оптимальных пересыщений, подмеченных практикой. Повышение концентрации межкристального сиропа за пределы этого оптимального пересыщения влечет за собою образование „муки".

Научного об'яснения этого явления, однако, до сих пор не было дано. Наши работы в области изучения кристаллизации сахарозы дают нам возможность приложить новую теорию растворов проф. И. А. Кухаренко к об'яснению процесса образования „муки". Из основ этой теории вытекает положение, что

[1]) 1-ое сообщение: В. Ц. П. 1921, № 7—9; 2-ое: В. Ц. П. 1921, № 10—12; 3-е: В.Ц.П. 1922, № 3—4; 4-ое: В. Ц. П. 1922, № 9—10; 5-ое: В. Ц. П. 1923, № 1; 6-ое: В. Ц. П. 1923, № 5—7; 7-ое: Зик. т. I., стр. 173; 8-ое: Зик. т. II, стр. 53; 9-ое: Зик т. II, стр. 208; 10-ое: Зик.т. II, стр. 245; 11-ое: Зик. т. II, стр. 253; 12-ое: Зик. т. II, стр. 275; 13-ое: Зик. т. II, 7. стр. 284; 14-ое: Зик. т. III, стр. 73, 15-ое: Зик. т. III, стр. 105; 16-ое: Зик. т. III; стр. 199. 17-ое: Зик. т. III, стр. 233; 18-ое: Зик. с. III, стр. 244; 19-ое: Зик. т. IV, стр. 10, 20-ое: Зик. т. IV, стр. 38; 21-ое: Зик. т. IV, стр. 59; 22-ое: Зик. т. IV, стр. 75; 23-е: Зик. т. IV, стр. 86.

число отдельных центров кристаллизации во время протекания процесса наращивания, даже при условии всякого отсутствия возможности внешнего зараже ния, не есть величина постоянная. Согласно новейшим воззрениям на механизм процесса образования центров кристаллизации, последние образуются в результате деления кристалла, то-есть благодаря отщеплению ультра-микроскопических частиц от кристаллов, взвешенных в маточном растворе. Такое деление может происходить как вследствие разниц состояний самого кристалла и его маточного раствора, так и вследствие механического отделения от кристаллов частиц в результате трения кристаллов друг о друга или о те части аппаратуры, с которыми они находятся в соприкосновении.

Последнее из этих обстоятельств зависит от степени сгущения и интенсивности перемешивания кристаллизующейся массы. Что же касается факторов, названных нами „разницами в состояниях самого кристалла и его маточного раствора", то они в настоящее время не изучены в достаточной степени исчерпывающе, а некоторые из них, может быть, остаются еще и не обнаруженными. Тем не менее, некоторые из них нами подмечены и влияние их на образование „муки", так сказать в первом приближении, экспериментально выяснено. В числе таких факторов в первую очередь следует назвать пересыщение и температуру маточного раствора.

Процесс возникновения „муки" постараемся выяснить при помощи следующих рассуждений, основанных на эксперименте. Вообразим себе при некоторой температуре некоторое количество идеального (в котором отсутствует, например, вязкость) обескристалленного насыщенного раствора сахарозы совершенно изолированным от окружающей среды. Допустим, далее, что пересыщение этого раствора растет, что может быть следствием либо испарения воды, либо следствием охлаждения. В согласии с новой теорией растворов проф. И. А. Кухаренко, такое изменение пересыщения может итти без образования центров кристаллизации как угодно далеко, вплоть до потери всей воды в результате испарения, или до остеклования в результате достаточного охлаждения. В этом частном случае, характеризующемся специальными условиями эксперимента, не может быть, следовательно, места для образования „муки".

Предположим, что в этот обескристалленный насыщенный и изолированный раствор внесен один единственный кристалл сахарозы с поверхностью S и взвешен в растворе таким образом, что возможность трения его о стенки сосуда абсолютно исключена. Допустим, что, как и в первом случае, пересыщение раствора будет тем или иным способом повышаться и что скорость кристаллизации в условиях некоторой температуры этого раствора будет равна η. При этих условиях в единицу времени на поверхности кристалла будет отлагаться ηS сахарозы.

Если повышение пересыщения нашего изолированного раствора сахарозы с одним единственным взвешенным в нем кристаллом будет протекать так, что количество освобождающегося пересыщающего сахара в единицу времени будет точно равно ηS, кристалл будет непрерывно расти, а маточный раствор будет оставаться насыщенным. В случае, если количество освобождающегося в единицу времени пересыщающего сахара будет меньше ηS, кристалл будет расти с неполным использованием своей кристаллизационной способности, благодаря чему процесс кристаллизации будет замедлен.

Наконец, в случае, если количество освобождаемого в единицу времени пересыщающего сахара больше ηS, то кристалл будет расти и пересыщение маточного раствора будет повышаться. Этот последний случай и представляет для нас интерес со стороны научного подхода к установлению теории образования „муки", а потому мы и остановим на нем наше внимание.

Нашими экспериментами было обнаружено, что в последнем случае в определенных условиях, характеризуемых „разницей состояний самого кристалла и его маточного раствора", кристалл не только продолжает расти, но начинает извергать в окружающий его маточный раствор ультра-микроскопические ча-

стицы, обладающие всеми свойствами кристалла (кристаллоны), которые становятся новыми центрами кристаллизации; задача их сводится к тому, чтобы помочь первоначальному кристаллу справиться с непосильной для него задачей воспринять на себя пересыщающий сахар, освобождаемый в единицу времени в количествах, превышающих воспринимающую способность кристалла, характеризуемую ηS.

Интенсивность этого извержения не постоянна. Согласно нашим наблюдениям, она, при прочих равных условиях, возрастает с повышением пересыщения маточного раствора и при одинаковом пересыщении—с повышением температуры. Надо предполагать, что этот процесс извержения при избытке пересыщающего сахара имеет место в ничтожных размерах при любых состояниях кристалла и маточного раствора и только при усилении, сверх некоторых пределов, факторов, способствующих интенсивности процесса, кривая извержения кристаллонов резко идет вверх. Указанное явление можно сравнить, например, с явлением горения (окисления), которое в ничтожной степени происходит всегда и только при известных специальных условиях выливается в бурно протекающую реакцию. Эти извергающиеся новые центры кристаллизации в процессе дальнейшего наращивания и являются той частью „муки", которая возникла вследствие действия факторов, определяемых состояниями самого кристалла и его маточного раствора.

Если теперь от рассмотрения такого идеального случая перейти к условиям, имеющим место в заводской обстановке, то нужно заметить, что образование „муки" увеличивается и, может быть, даже ускоряется вследствие трения кристаллов друг о друга и о соприкасающиеся с ними части аппаратуры, а также путем заражения маточного раствора кристаллонами из окружающей среды.

По поводу всего, сказанного выше, будет не лишним сделать некоторые раз'яснения. Естественно может возникнуть вопрос—почему, например, внешнее заражение или механическое трение кристаллов друг о друга, что всегда имеется налицо в заводских условиях, не является причиной заметного образования „муки". По поводу этого нужно сказать, что оба эти фактора хотя и способствуют появлению новых центров кристаллизации, но действие их, по сравнению с влиянием „разниц состояний кристалла и его маточного раствора", ничтожно и в заводской обстановке мало заметно.

Далее, может возникнуть еще такой вопрос: почему можно часто наблюдать образование „муки" при условиях как будто бы нормальных пересыщений и температур, когда ηS кристаллов утфеля, повидимому, не меньше количества выделяющегося в единицу времени пересыщающего сахара. Дело в том, что кристаллизующаяся масса, в силу своей большой вязкости и плохого перемешивания, при протекании процессов уваривания и кристаллизации неоднородна и имеет в некоторых своих частях условия, благоприятствующие так называемым местным пересыщениям. Эти местные пересыщения могут возникать от повышенной испарительности массы, например, на ее поверхности, от переохлаждения слоев, прилегающих к поверхности или к охлаждающим приспособлениям. Эти местные пересыщения порождают отдельные очаги, в которых имеются все условия, благоприятствующие интенсивному извержению кристаллонов и, следовательно, образованию „муки". Усилия конструкторов приспособлений для кристаллизации утфелей должны быть направлены в сторону устранения возможности появления этих местных пересыщений, опасность которых вынуждает проводить процесс кристаллизации в заводских условиях с неполным использованием кристаллизационной способности имеющейся поверхности кристаллов [1]).

Чтобы поставить вышеприведенное, основанное на эксперименте, теоретическое рассуждение в условия заводской обстановки, приведем следующий пример. Представим себе два утфеля, находящихся в совершенно одинаковых условиях в отношении механического трения кристаллов и внешнего заражения,

[1]) См. инж.-техн. Б. Г. Савинов. Ускоренное охлаждение утфелей. Зик. т. IV, стр. 131.

из которых каждый имеет A кристаллов и B ультра-микроскопических центров кристаллизации. Будем подвергать эти утфеля процессу кристаллизации в одинаковых температурных условиях. Если кристаллизацию одного из этих утфелей вести в пределах оптимальных пересыщений, то под конец мы получим утфель, содержащий также A кристаллов и некоторое количество B_1 ультра-микроскопических центров кристаллизации, при чем $B_1 > B$, так как образуются новые центры кристаллизации вследствие механического трения кристаллов друг о друга и вследствие внешнего заражения.

Если же другой из этих утфелей будем подвергать процессу кристаллизации в аналогичных условиях, но при пересыщениях, выходящих за пределы оптимальных, то полученное в результате количество микроскопических центров кристаллизации B_2 будет значительно больше B_1. Это избыточное количество кристаллов $B_2—B_1$ и будет представлять собою ту часть „муки", которая выделилась под влиянием некоторых факторов (в данном случае под влиянием повышения пересыщения). Чем больше будет влияние этих факторов, тем будет больше разность $B_2—B_1$ и, следовательно, суммарная поверхность кристаллов образовавшейся муки, что, со своей стороны, при дальнейшем наращивании будет способствовать более заметному переходу новых центров кристаллизации из ультра-микроскопического состояния в состояние мелко кристаллическое.

После установления всего вышеизложенного остается еще теоретически обосновать способы уничтожения муки, применяемые на практике. Как известно [1]), для этого пользуются двумя способами: повышением температуры и подкачкой.

Оба эти способа сводятся к одной цели: вывести межкристальный сироп из состояния насыщения, благодаря чему ему сообщается способность растворять „муку". Конечно, одновременно с растворением „муки" происходит процесс растворения самих кристаллов. Но так как скорость растворения для „муки" и для кристаллов одна и та же, то мука исчезает совершенно, тогда как кристаллы лишь покроются фигурами травления, которые легко можно наблюдать при рассматривании под микроскопом проб утфеля, отбираемых во время процесса растворения „муки".

Если растворение „муки" доведено до конца, то-есть межкристальный раствор приблизился к состоянию обескристалленного раствора, то при дальнейшем повышении пересыщения сахароза отлагается на уже существующих кристаллах, скорость кристаллизации которых, вследствие наличности фигур травления, значительно повышается [2]). Это повышение пересыщения снова можно безнаказанно доводить до пределов, за которыми „состояния кристалла и его маточного раствора" могли бы снова вызвать интенсивное деление кристалла и, следовательно, новое образование „муки".

Необходимо отметить, что вскрытие влияния на процесс деления кристаллов других возможных факторов является нашей очередной задачей. Это должно нам дать возможность в будущем научно подойти к выработке практических условий, которых необходимо придерживаться для безопасного, в смысле образования „муки", протекания процессов уваривания и кристаллизации.

В заключение нужно сказать, что правильное представление о процессе образования „муки" могло возникнуть лишь в результате теоретической разработки вопроса о кристаллизации. Это лишний раз убеждает нас в том, что избранный нами путь к познанию практической стороны процессов, лежащий через теоретическое изучение элементов, обусловливающих их явления, является единственно надежным.

Киев,
Г.Э.И.С.П.
ноябрь—декабрь, 1926 г.

(Получена редакцией 8 декабря 1926 г.).

---

[1]) См. И. А. Кухаренко. Несколько практических соображений относительно варки утфеля 1-ой кристаллизации. Зап. 1907, 9, 370.

[2]) Проф. И. А. Кухаренко и инж.-техн. М. И. Нахманович. Зик., т. I, стр. 180.

Известняки, их исследование и техническая оценка.

I. Общие положения.

Проф. И. А. Кухаренко.

Из всех средств, предложенных для очистки свекловичного сока на сахарных заводах, исключительное распространение нашла известь. В разное время предлагались и другие способы очистки сока, но все они при применении на практике не могли конкурировать по дешевизне и простоте ведения очистки с известью и не долго удерживались в производстве Действительно, по ценам существовавшим до 1915 года, стоимость известняка колебалась, главным образом, в зависимости от удаленности карьеров от заводов и способа доставки выломанного известняка на заводы, в пределах 10—25 копеек за пуд. Если к этому прибавить расходы по обжигу известняка на сахарных заводах, при чем выделяющийся при прокаливании известняков углекислый газ тоже целиком утилизируется для осаждения извести по окончании процесса очистки на сатурациях, то стоимость пуда извести, в зависимости от стоимости известняка и обжига, колебалась в пределах 22—60 к., что при максимальном расходе извести в 3% по весу свеклы и при среднем выходе сахара в 60—65 фун из двенадцатипудового берковца свеклы составляло лишь расход в 5—14 коп. на пуд полученного сахара.

При такой дешевизне и простоте процесса очистки, трудно было другим способам, другим препаратам (разновременно предлагались: стронцианит, барит, глины и мног. друг.) конкурировать с известью и она продолжает представлять до сих пор почти единственный, повсеместно применяемый реактив для очистки соков свеклосахарных заводов. Правда, известковый способ очистки соков свеклосахарных заводов не свободен от многих существенных недостатков, которые в условиях сахарного производства дают себя чувствовать более или менее сильно. Прежде всего, как бы хорош не был известняк, он всегда содержит большие или меньшие количества солей калия и натрия, которые при обжиге переходят в известь, а вместе с ней и в сок. Являясь сильными патокообразователями, от которых в условиях сахарного производства нельзя отделаться на протяжении всего верстата, они сопровождают продукты вплоть до черной патоки, являясь одной из причин повышенного выхода последней. Затем известняки не свободны от растворимой кремнекислоты, гипса, которые тоже сопровождают сока почти по всему заводу, отлагаясь корками на нагревательных поверхностях аппаратов, понижая тем самым их полезную работу—теплопередачу. Почти то же самое можно сказать и о содержании в известняках окисей железа и алюминия.

Из этого краткого обзора видно, что качество известняка играет громадную роль в сахарном производстве, как фактор, от которого зависит степень очистки соков, потери сахара в черной патоке и коэффициент полезного действия нагревательных поверхностей. Тем не менее, на качество известняков сахарные заводы стали обращать серьезное внимание лишь сравнительно недавно. Но и теперь можно встретить много заводов, не знающих даже приблизительно %% содержания углекислой извести ($CaCO_3$) в применяемых известняках, не говоря уже о систематическом контроле качеств такового—путем подробного анализа.

Правление Сахаротреста, поставив перед собой задачу рационализации химико-технической приемки вспомогательных технических материалов, поручило Киевской научно-исследовательской кафедре технологии сельско-хозяйственных производств разработку этого вопроса в части, касающейся известняков. Выполняя это поручение Сахаротреста, кафедра решила, собрав воедино все известное до сих пор в литературе сахарной промышленности относительно химико-технической приемки известняков, выработать методы химико-технической

оценки известняка, отвечающие современным условиям. Выполнение отдельных частей этой работы взяли на себя проф. И. А. Кухаренко, проф. Н. А. Тананаев и проф. В. Н. Чирвинский. Результаты их работы излагаются ниже в логической последовательности.

Переходя к изложению материала, считаем необходимым предпослать ему краткий геологический очерк.

II. Краткий геологический очерк.

Проф. В. Н. Чирвинский.

I. Образование известняков.

Известняки представляют собою, в громадном большинстве случаев, органогенные осадочные породы. Образуются они в морях благодаря накоплению скелетов организмов, состоящих из углекислой извести. Скопление этих скелетов бывает иногда столь значительным, что образуются толщи в сотни метров мощностью, занимающие громадные площади.

Среди организмов, принимающих участие в построении известковых пород, главную роль играют беспозвоночные и некоторые водоросли. Отметим среди них следующие:

Корненожки. Корненожки принадлежат к классу простейших; в большинстве случаев это микроскопически малые, свободно плавающие, планктонные организмы. Скелет их состоит из изящной, тоненькой известковой раковинки, обычно пронизанной массой отверстий, через которые выходят многочисленные протоплазматические нити. Корненожек громадное количество видов, отличающихся размерами и устройством раковинки. В некоторых случаях корненожки достигают значительной величины и видимы невооруженным глазом. Из ископаемых бентальных корненожек наибольшей величины достигали фузулины в каменоугольный период и нуммулиты в третичный.

В современных океанах в громадном количестве живут глобигерины; скелетики их после смерти непрерывным дождем падают на морское дно и образуют отложения, так называемого, глобигеринового ила. Отлагается он в теплых морях на больших глубинах до 3—4 верст и далеко от берега, куда не заносится мелкообломочный материал с суши. Глобигериновый ил соотоит из раковинок корненожек целых и их обломков, к ним присоединяются кокколиты, рабдолиты, радиолярии и др. Содержит до 95% $CaCO_3$. Площадь, занимаемая современным глобигериновым илом, исчисляется в 50.000,000 кв. миль. Осадок этот отлагается необычайно медленно. Ископаемым аналогом глобигеринового ила является мел.

Известковый ил отлагается не только в открытых морях, но и в прибрежных частях океанов. Тут он смешивается с глинистыми частицами, приносимыми реками; таким образом возникают породы, носящие название мергелей и известковых сланцев.

Из более крупных прикрепленных организмов, строящих известковые породы, следует отметить *кораллы.* Особо важную роль играют колониальные рифовые кораллы (Madrepora, Millepora, Porites, Astraea и др., среди вымерших— Tetracorallia и Tabulata). Принадлежат они к кишечнополостным животным, с цилиндрическим или булавовидным телом, на верхнем конце которого расположен рот, окруженный щупальцами. Известковый скелет отдельных индивидуумов соединяется в одну известковую массу—сложный полип, в отдельных ямках которого расположены отдельные индивидуумы. Для развития кораллы требуют целого ряда условий: так, для кораллов необходима температура не ниже 18—20°, чистая, не мутная вода, каменистый грунт и незначительная глубина, (не глубже 20 — 30 сажен.). Благодаря этому, коралловые известняки относятся к мелководным морским отложениям. Особенно много коралловых рифов в Великом океане. Коралловые постройки бывают в виде барьерных рифов (знаменитый Австралийский риф) и в виде коралловых островов и аттолов.

Нередко коралловые постройки достигают большой мощности, до нескольких сот метров; это об'ясняется медленным опусканием морского дна. Наряду с кораллами в построении рифовых известняков принимает участие и тот разнообразный органический мир, который ютится в них: моллюски, иглокожие, водоросли, мшанки и проч. Известняки, построенные рифообразующими кораллами, часто встречаются в ископаемом состоянии с силура, и образовались, подобно современным, в прошлые геологические периоды.

Непрерывный коралловый риф, среди каменноугольных отложений Европейской России, тянется от Онеги до Валдайских гор. Заметную роль кораллы играют в построении и других наших известняков в Подолии, Донбассе, Крыму и проч.

Среди прибрежных морских известковых отложений немалую роль играют *моллюски,* живущие колониями (Ostreidae, Solenidae, Pectenidae, Cardidae и др.). Их раковины могут давать большие скопления, которые цементируясь дают впоследствии разнообразные раковистые известняки. Таковы многие наши известняки третичного возраста на юге Украины.

В прибрежных же известковых мелководных отложениях не малую роль играют: *иглокожие, ракообразные, мшанки, известковые черви* (Serpuli), *известковые губки* (Siphonia) а также *известковые водоросли* багрянки (Corallinaceae—Lithothamnium). Известковые водоросли нередко дают такие накопления извести, которые по внешнему виду чрезвычайно напоминают настоящие коралловые рифы. Известняки, образованные водорослями серпулями и мшанками, в большем количестве встречаются на юге Украины и в Крыму.

Таковы в самых общих чертах те организмы, которые строят известняки. Вскоре после образования известняков начинаются процессы, изменяющие их: изменение выражается в уплотнении, перекристализации и в уничтожении органической структуры. Нередко даже на современных коралловых рифах на некоторой глубине органическая структура слабо выражена или даже исчезает вовсе. Связано это с забиванием пустот известковой пылью, образующейся от прибоя волн, и последующей перекристаллизацией. Таким образом, могут со временем получаться измененные и уплотненные известняки, в которых не видно тех скелетов организмов, которые их когда то построили.

К измененным известнякам надо отнести доломитизированные известняки, доломиты, мраморы, кремнистые известняки. В результате медленных поднятий известняки—органогенные морские отложения, поднимаются и входят в состав суши. Сравнительно ничтожную роль играют известковые отложения, образующиеся на суше, таковы известковые туфы, травертин, икрянный камень. Образуются они обычно химическим путем, а иногда при ближайшем участии растений из подземных вод, содержащих в большом количестве растворенную $CaCO_3$. Туфы представляют собой пористые известковые массы. У нас встречаются в незначительном количестве (напр. в Подолии).

Теперь остановимся на вопросе *откуда берется животными известь,* необходимая для постройки их скелета. Так как подавляющее большинство организмов, строящих известняки, живет в море, то источником извести для них, без сомнения, должны служить известковые соли морской воды.

Как известно, в морской воде содержится лишь ничтожное количество углекислой извести. Этого количества совершенно недостаточно для образования известковых скелетов бесчисленных морских организмов. Гораздо больше в морской воде сернокислой извести. Материалом для построения скелетов и служит, главным образом, сернокислая известь, переводимая организмами в углекислую соль. Усваивание этой соли животными идет или через посредство растений, поедаемых впоследствии животными, или прямо последними.

Способность животных самостоятельно усваивать сернокислую известь с последующим переводом ее в углекислую непосредственно установлена опытами Меррея и Ирвина на устрицах, крабах и курах.

Оказалось, что устрицы прекрасно развивались и строили известковую

раковину в воде, содержащей $CaSO_4$ и совершенно лишенной, искусственным путем, углекислой извести. По наблюдениям тех же ученых этому процессу чрезвычайно благоприятствовало прибавление углекислого аммония. Углекислый аммоний также постоянно присутствует в незначительном количестве в морской воде, образуясь благодаря выделению животными и при разложении органических веществ. Исследования морской воды показали, что аммонийные соли содержатся в изменчивом количестве, их особенно много в тропических морях и значительно меньше в холодных. Принимая во внимание вышеупомянутые опыты нам становится понятным географическое распространение организмов с известковым скелетом.

В теплых тропических морях организмов с известковым скелетом гораздо больше, чем в холодных, и известковые скелеты их массивнее. По той же причине, надо думать, существует различие в количестве организмов с известковым скелетом в верхних и нижних (глубоких) частях тропических морей. Как известно, на больших глубинах тропических морей температура воды очень низка ($0{,}5-4^0$) и мало чем отличается от температуры воды холодных морей. На основании вышеизложенного можно прийти к заключению что образование мощных известняков происходило преимущественно в теплых морях прошлых геологических периодов.

Известковые соли, таким образом, постоянно удаляются из морской воды в форме отлагающихся на их дне известковых пород. Однако, запас извести в море постоянно пополняется приносом ее реками. В речной воде, как известно, в наибольшем количестве присутствует углекислая известь и в совершенно ничтожном количестве хлориды ($NaCl$ и др.), т. е. как раз обратное отношение тому, что мы имеем в соляной массе моря. Работой организмов, строящих свои известковые скелеты, и об'ясняется удивительное, на первый взгляд, противоречие в составе морской и речной воды, хотя, несомненно, в значительной степени соли моря—это соли, принесенные реками. Речная вода содержит углекислый кальций в виде двууглекислой соли—$Ca(HCO_3)_2$, при потере CO_2, поглощаемой водорослями, соль эта распадается, согласно уравнению:

$$Ca\,(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

на сравнительно более трудно растворимую соль $CaCO_3$, которая и осаждается, покрывая водоросли и нередко даже убивая их. Большая же часть вносимой реками углекислой извести переходит в море в сернокислую [1]), которая, как мы видели выше, и служит главным источником для построения известковых скелетов.

2. Виды известняков.

Известняки прошлых геологических периодов отличаются громадным разнообразием. Известняки имеют пористую, землистую, плотную, оолитовую, или кристаллическую структуру со всевозможными переходами. Часто являются неоднородными, в них нередко наблюдаются остатки организмов, трещинки, выполненные известковым шпатом, и проч. Слоистость то выражена хорошо, то отсутствует.

Цвет известняков чрезвычайно разнообразный: белый, серый, бурый, желтоватый, реже красноватый, черный и желтый. Известняки делят: на 1) обыкновенные известняки, на 2) кристаллические известняки или мраморы и на 3) землистые известняки или мел.

Обыкновенные известняки часто носят название по строющим их организмам; так различают: раковистые, криноидные, серпулиевые, литотамниевые, коралловые известняки и проч. Раковистые известняки часто бывают слабо связные, рыхлые с многочисленными ископаемыми и порами.

---

[1]) Здесь немалую роль играют бактерии, вызывающие образование H_2S, который окисляясь дает серную кислоту. Играет роль также гниение животных остатков, содержащих белки.

Тонко слоистые разности известняков, идущие для литографского дела и отличающиеся необыкновенной мелкозернистостью, носят название литографского камня.

Интересную разновидность представляют собой так называемые оолитовые известняки, состоящие из шариков углекислой извести величиною с горошинку, или дробь. Шарики эти имеют концентрическое или радиально лучистое строение и цементируются известково-глинистым или чисто известковым веществом. В центре шариков нередко встречаются зерна кварца и органические остатки. Известняки с зернисто-кристаллической (сахаровидной) структурой носят название мраморов. Они массивны, реже слоисты. Представляют собою крайнюю степень перекристаллизации известняков. Мраморы отличаются необыкновенным разнообразием цветов и рисунков.

Доломиты отличаются от известняков содержанием большого количества $MgCO_3$. Состав их выражается формулой:

$$CaCO_3 . MgCO_3$$

При посредстве доломитизированных известняков связаны постепенными переходами с обыкновенными известняками. Как породы, претерпевшие значительные изменения, доломиты—бедны ископаемыми.

К пористым разностям относятся известковые туфы и травертин. В противоположность морским известнякам они образуются на суше в местах выхода известковых источников среди травянистой растительности.

Наконец, к землистым разностям известняков относится мел, представляющий рыхлую известковую массу белого цвета, состоящую из мельчайших раковинок корненожек. При содержании глины получаются мергеля и известковые сланцы.

3. Минералогический и химический состав.

Безводный углекислый кальций в природе встречается в нескольких полиморфных модификациях. Из них главных две: кальцит гексагональной системы и арагонит—ромбической. Скелет некоторых организмов состоит из арагонита; таковы скелеты кишечно-полостных, моллюсков и оолиты в современых морях. У других же: иглокожих, простейших, губок, известковых червей и водорослей скелет состоит, главным образом, из кальцита. Арагонит, как мало устойчивая модификация, со временем переходит в кальцит, благодаря молекулярной перегруппировке. Это способствует перекристаллизации и разрушению органической структуры. Хорошо сохраняются скелеты, первоначально состоявшие из кальцита; таковы особенно морские лилии, ежи и известковые водоросли.

Подавляющее большинство известняков, как показывает микроскопическое исследование, состоит из аггрегата кристаллических зернышек кальцита (известкового шпата). Среди них нередко встречаются зерна кластических минералов: кварца, глины и др. Величина зерен кальцита очень изменчива, от мельчайших—до зерен, хорошо видимых невооруженным глазом.

В химическом отношении главная составная часть известняков состоит из $CaCO_3$[1]), количество которого может достигать 99%. Кроме того, известняки содержат $MgCO_3$, SiO_2, $FeCO_3$, окислы железа, глину, песок, иногда главконит, битуминозные вещества и пр. Особенно большое количество кластических минералов наблюдается в песчанистых известняках и мергелях.

Характерным является почти постоянное присутствие, обычно в небольшом количестве, $MgCO_3$. Относительно богатые $MgCO_3$ известняки носят название

---

[1]) В скелетах современных организмов (беспозвоночных) найдены катионы Ca, Mg, Fe, очень редко Sr, Ba и анионы CO_3, SO_4, PO_4, J и некоторые др. Интересно отметить, что раковины некоторых плеченогих почти целиком состоят из фосфата кальция (Lingula), так что сложенные ими известняки эксплоатируются, как минеральное удобрение. Таковы некоторые горизонты известняков на юге Финского залива.

магнезиальных известняков, доломитизированных известняков и доломитов. Доломиты, как говорилось выше, имеют состав $CaCO_3$ $MgCO_3$

Содержание $MgCO_3$ в известняках об'ясняется тем, что некоторые животные в скелетах имеют наряду с $CaCO_3$ еще довольно значительное количество $MgCO_3$. Так, в скелетах некоторых кораллов количество $MgCO_3$ может достигать 20%, в литотамниях до 10% и проч. С другой стороны, обогащение $MgCO_3$ может быть и вторичным под влиянием магнезиальных солей моря.

4. Физические свойства.

Известняки представляют собою мягкие породы (твердость кальцита—3), поэтому добыча и обработка их легка. Удельный вес известняков 2,6—2,8. В кислотах легко растворяются с выделением CO_2. Сопротивление раздавливанию чрезвычайно изменчиво. Наибольшее сопротивление раздавливанию среди известняков Подолии оказывают силурийские известняки—около 1000 кг. на 1 кв. см. (максимум 1153 кг.). Плотные раковистые известняки и известковистые песчаники выдерживают несколько меньшее давление—600—1000 кг., еще более слабыми являются оолитовые и рыхлые раковистые известняки (134—667 кг. на кв см.). Раковистые известняки Одессы дают еще меньшее сопротивление—30—95 кг. на кв. см.

5. Возраст и местонахождение известняков на Украине.

Самые древние докембрийские кристаллические известняки и мраморы находятся в Радомысльском уезде Киевской губ. по р. Тетереву, у Козиевки и в соседних местах, а также в Подольской губ. близ Хощеватой Гайсинского уезда по р. Бугу. Запасы невелики и разработка затруднительна.

Известняки верхнесилурийского, частью нижнедевонского возраста, развиты в западной Подолии по рр. Збручу и Смотричу. Известняки эти то плотные, то слоистые, ноздреватые или полукристаллические, обычно окрашены в серый, бурый, темно-серый иногда почти черный цвет. Наиболее хорошо окристаллизованные разности могут быть названы мраморовидными известняками (Подольские мраморы). Здесь же встречаются светло-серые мергеля и литографские камни, криноидные и коралловые известняки. Мощность известняков большая. Запасы громадны Восточная граница распространения силурийских известняков представлена на карте. Много каменоломен: у Каменец-Подольска, Черчи, Пудловицев, Мицовцев, Григорьевки, Чернокозинцев и проч.

Известняки девонского возраста известны по реке Волновахе на юг от Донецкого бассейна. Площадь их распространения незначительна

Каменоугольные и пермские известняки встречаются в Донбассе. Обычно это плотные, серые, темносерые, иногда почти черные породы, образующие обычно нетолстые слои (до 1 саж., редко больше). Благодаря значительной стойкости процессам выветривания они часто выступают в виде гребней. В пределах Донбасса имеется много разработок известняков и мергелей: Волынцево, Гришино, Щербиновка, Дружково, Великий Анадол, Александро-Шультенское, Караванная, Амвросиевка, Ново Марьевское у Сулина и др.

В Бахмутском и Славянском районах среди пермских отложений встречается также в значительном количестве доломиты. Разработки их имеются у Государева Байрака, Часова Яра и др.

Известняки юрского периода широко развиты в Крыму. Ими сложена верхняя часть Крымских гор (Яйла). Здесь же встречаются и настоящие мраморы. Запасы громадные. В небольшем количестве оолитотовые известняки юрского возраста встречаются в Изюмском уезде Харьковской губ.

Среди отложений мелового возраста пользуются широким распространением мел и меловые мергеля. В пределах Украины есть две области развития мела—меньшая на западе и большая на востоке. Мел встречается в Чер-

ниговской губ. в уездах Новгород-Северском по реке Десне у Новгород-Северска, Горок, Пушкарей, Юхнова, Добрышева, Горбова, Бучков, в Кролевецком уезде у Мезина и в Глуховском уезде у Свеси и Волокитно. В Харьковской губ. мел встречается в уездах Сумском (Битица, Ольшана, Тукаревка), Змиевском (Шебалацкая волость), Изюмском по р. Донцу (у Изюма, Святогорского монастыря), а также в уездах Славянском, Купянском и Старобельском. Мел и меловые мергеля широко развиты в районе Луганска. В пределах Курской губ. мел пользуется громадным развитием. Весьма крупные разработки его находятся у Белгорода На крайнем юге мел есть в Крыму, а на западе—на Волыни, к юго-западу от Шепетовки. Выходы мела тянутся и далее на запад, но лежат уже вне пределов Украины.

Чрезвычайно большим развитием на Украине пользуются известняки верхнетретичного возраста. Они занимают громадные площади в Подолии, Бессарабии, в юго-западной Волыни, в губ.: Одесской (Херсонской), Екатеринославской, Донской, в Крыму (Керчь, Севастополь), на Кубани и в Ставропольской губ.

В Подольской губ. верхнетретичные известняки встречаются в уездах: Винницком, (разработки: Браилов, Тартаки, Алексеевка, Дзялов, Носковцы и др). Ямпольском (Антоновка, Рудница, Малая Косница, Мурафа), в Литинском (Куриловцы, Ров, Лопатинцы, Северновка, Стадульцы и др.), в Каменецком (Зиньковцы, Завадинцы, Пудловцы, Циолковцы, Чернокозинцы, Балин, Томашевка, Рудька, Лысогура и др.), в Летичевском (Водянская, Каз Вербка, Кальная Деражня, Калиновка, Сутковицы и др.), в Могилевском (Вендичаны, Хоменко, Грабовцы и др.), в Н.-Ушицком (Кривчик и др.), в Ольгопольском (Ольшанка Побережская, Ставки, Николаевка, Болган, Баштаньково, Хрустово, Кукулы, и др.) и в Проскуровском (Новое село, Аркадиевцы, Гриневцы, Стученцы и др.).

В Одесской (б. Херсонской) главные разработки сосредоточены в уездах: Одесском (особенно около Одессы), Тираспольсом (Парканы, Кучиеры, Красногорка, Плоское, Демидово, Гликсталь и др), в Балтском (Рыбница, Писаревка, Гидеримская, Грабово и др.), в Херсонском (Екатериновка и др.), в Вознесенском (около Вознесенска). Далее разработки имеются в районе Николаева, Кривого Рога, у Гданцовки Александровского уезда, у Мелитополя, Мариуполя, Новочеркаска и проч.

Северная граница распространения верхнетретичных известняков идет начиная с запада так: Шепетовка Жмеринка, Вапнярка, Тирасполь, Вознесенск, Долгинцево, Екатеринослав, Гуляй Поле, Мелитополь, Мариуполь и далее к востоку проходит несколько севернее Новочеркасска.

Верхнетретичные известняки Украины относятся к миоцену—к ярусам средиземноморскому и сарматскому и к плиоцену. Это весьма разнообразные известняки, пористые, раковистые, плотные, серпулиевые, оолитовые, оолитово-серпулиевые, мшанковые, слоистые мергеля, мягкие рухляки, песчанистые известняки, твердые перекристаллизованные известняки и проч. Оригинальные сарматские известняки в Подолии образуют куполообразные холмы, носящие название толтр, по виду очень напоминающих коралловые постройки (хотя кораллов в них мало, преобладают серпули). Известняки эти часто отличаются высокими качествами.

Наиболее молодые плиоценовые, понтические известняки развиты на самом юге Украины в Подолии, Бессарабии, в Одесской (Херсонской) губ., Крыму и проч. Крупные разработки этих известняков находятся у Николаева, Одессы, Аккермана, Севастополя и др. местах. Известняки эти обыкновенно желтого цвета, мягки, пористы, часто легко пилятся пилой, обычно содержат в большом количестве раковины моллюсков.

Известняки верхнетретичного возраста представляют собой отложения последнего моря, бывшего на юге Украины. Море это не раз меняло свои очертания и постепенно отходило к югу в район современного Черного моря, как об этом свидетельствует нам распределение наиболее молодых известняков плиоценового возраста.

ЛИТЕРАТУРА.

Специальных работ, посвященных описанию известняков Украины с указанием их состава, запасов, пригодности для тех или иных целей, не существует.

Попытка такого рода была сделана Украинским Геологическим Комитетом, но за недостатком средств эта работа приостановилась (см. № 7). Между тем такого рода работы представляются весьма важными[1]).

Данные геологического характера, касающиеся известняков Украины, разбросаны в обширнейшей геологической литературе. Некоторые, самые главные из них, (№№ 1—6) приводятся ниже.

1. В. Ласкарев. Геологические исследования в юго-западной России. Труды Геол. Комитета. Нов. сер. вып. 77, 1914. стр. 1—710

2. Н. Соколов. Общая геологическая карта России. Лист. 48. Труды Геологич. Комитета т. IX, 1889, № 1, 1 - 246 стр.

3. Н. Соколов. Гидрогеологические исследования в Херсонской губ. Там же т. XIV № 2, 1896, 1—222 стр.

4. П. Армашевский. Общая геологическая карта России. Лист. 46. Там же т. XIV, № 1, 1903.

5. П. Армашевский. Геологический очерк Черниговской губ. Зап. Киевск. Общ. Ест. 1—VII 1883.

6. В. Домгер. Геологические исследования в южной России. Труды Геолог. Ком. 1902, т. XX, № 1, 1—168 стр.

7. В. Чирвинский и К. Тимофеев. Материалы для изучения строительных камней Украины. О некоторых известняках и песчаниках Подолии и Волыни. Изв. Укр. Геол. Комитета № 2, 1919. Работа эта будет переиздана в 1927 году

8. Горное дело в России. Периодическое изд. Есть перечень каменоломень известняков и данные о добыче.

III. Сведения о составе известняков, применяемых на сахарных заводах.

Проф. И. А. Кухаренко.

В литературе мы встречаем следующие данные о составе известняков, собранные в нижеследующих таблицах:

ТАБЛИЦА I

Состав известняков по Schulze [2]) на основании исследования 127 образцов [3]).

Содержание:	Optimum	Minimum	Maximum
Углекислой извести $CaCO_3$	90.3	69.3	96.3
„ магнезии $MgCO_3$	2.7	0 5	18.2
Сернокислой извести $CaSO_4$	0.4	следы	7.7
Окисей железа и алюминия Al_2O_3, Fe_2O_3 . .	1.3	0 2	2.4
Песка и нерастворимых в HCl	3.8	1.3	14.0

Bodenbender тоже посвятил не мало времени исследованию известняков. Исследованные им 45 образцов дали следующие результаты:

---

[1]) В настоящее время Комиссия по изучению естественных производительных сил России предприняла издание под названием „Каменные строительные материалы". Вышедшие 2 выпуска известняков Украины не коснулись.

В 1925 году Сахаротрестом была организована специальная комиссия для изучения известняков. В полевых работах принимали участие Ф. М. Полонский и П. И. Василенко. Ими были обследованы каменоломни Рыбницы, Сулятицкой, Приворотья, Браилова, Лозовой, Сербиновцев, Рудницы и некоторых других мест. Работа эта в ближайшем времени будет опубликована.

[2]) A Groger. „Chemisch-technisches Vademekum für Zuckertabriken". Т. 1, стр. 135—136.

[3]) Приводимые цифры изобилуют в источниках десятичными знаками, которые мы отбрасываем, как сомнительные и бесполезно затрудняющие набор.

ТАБЛИЦА II.

Состав известняков по данным Bodenbender'a.

Результаты на основании исследования образцов	Углекислого кальция $CaCO_3$		Углекислого магния $MgCO_3$		Окисей железа и алюминия Fe_2O_3, Al_2O_3		Песка и нерастворимых	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
20	95.2	99.5	следы	2.0	следы	1.1	0.3	2.8
16	90.0	95.0	0.4	2.6	0 3	2.9	2.1	8.2
6	87.4	89.5	0.1	7.0	0.7	2.4	2 8	7.8
3	82.8	84 6	5.3	8.7	1.0	1 5	6 7	8.8

ТАБЛИЦА III.

Состав известняков по данным, опубликованным различными исследователями в периодических изданиях [1]).

Число подвергнутых исследованию образцов	Влажность	Соединений, нерастворимых в HCl	Битумов	Окисей железа и алюминия	Углекислого кальция $CaCO_3$	Углекислого магния $MgCO_3$	Сернокислого кальция $CaSO_4$	Щелочей и потерь
21 . . . minim.	0.0	0.1	0.0	следы	95.1	0 0	0.0	0.0
max.	0.6	3.0	0.2	1.6	99 2	2.9	0 5	0.7
3 . . . minim.	0.0	4.1	0.0	0 6	90.4	0.4	0 0	0 0
max.	0.3	6.9	0.2	2.1	94.0	1.3	0.1	0.5
3 . . . minim.	0.0	0 8	0 1	0.2	86.0	0.6	следы	0 0
max.	1.2	10.8	—	1.2	89 4	10 8	0.7	0 6

В таблице III мы впервые встречаем данные: „щелочи и потери". По смыслу выражения, данные, собранные под этой рубрикой, суть разницы между 100 и суммой всех определенных в данном известняке составных частей. Мы уже говорили, что помимо содержания углекислой извести, ценность данного известняка, как вспомогательного технического материала, в сахарном производстве характеризуется также содержанием щелочей. К сожалению, приведенные авторами данные о содержании „щелочей и потерь" не имеют никакой ценности, так как единственный надежный метод определения содержания в данном известняке щелочей—это есть метод прямого определения. Лично нам пришлось в свое время много работать над исследованием известняков. При этом, несмотря на тщательную работу, всегда оказывалось, что сумма всех аналитически определенных в данном образце известняка составных частей более или менее превышает 100. В некоторых случаях разница достигает 5 – 7%. Приводя цифры: „щелочи и потери" рекомендуем, однако, воздержаться от каких либо выводов о действительном содержании щелочей.

ТАБЛИЦА IV.

Результаты исследования 44 образцов известняка по данным Strohmer'a [2]).

Число подвергнутых исследованию образцов	Влажность	Соединений, нерастворимых в HCl	Битумов	Окисей железа и алюминия	Углекислого кальция $CaCO_3$	Углекислого магния $MgCO_3$	Сернокислого кальция $CaSO_4$	Щелочи и потери
26 . . . . minim.	0.0	0.1	0.0	0.1	95.0	следы	0.0	0.0
max.	0.3	2.8	0.7	1 9	99.4	2.5	0.3	0.3
16 . . . . minim.	0.1	0.2	0.0	0.2	91.4	0.4	0.0	0.0
max.	1.4	4.9	0 6	1.8	94.8	7.6	0.4	0.3
2 . . . . minim.	0.1	1 6	0.1	1.2	86.1	1.9	0.3	0.1
max.	0.7	4.5	0 3	1.5	90 0	10 6	1.6	0.2

[1]) A. Groger. „Chemisch-technisches Vademekum für Zuckerfabriken". T. 1.
[2]) A. Groger. „Chemisch-technisches Vademekum für Zuckerfabriken", T. 1, стр. 145.

Собранные в предыдущих таблицах результаты [illegible] исследования образцов известняка [illegible] по инициативе отдельных исследователей и не были производимы систематически. [illegible] Венская лаборатория Центрального общества австро-венгерских сахарозаводчиков ежегодно [illegible] ряд систематических исследований и [illegible] их для сведения [illegible] заводов. Привести [illegible] данные за все годы [illegible] материала [illegible] не представляется возможным, а потому ограничимся [illegible] данных исследований за 1905, 1906, 1907 г.г., отсылая интересующихся к подлинникам [1]).

ТАБЛИЦА V.

Результаты исследования 42 образцов известняка в Венской лаборатории общества австро-венгерских сахарозаводчиков.

Год исследования		Число образцов	Влажность	Соединений, нерастворимых в HCl	Битумов	Окиси железа и алюминия	Углекислого кальция $CaCO_3$	Углекислого магния $MgCO_3$	[illegible]	[illegible]
1905	opt.	12	0.2	1.8	0.1	0.6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	min.		0.1	0.1	0.0	0.2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	max.		0.5	4.5	0.3	0.5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1906	opt.	12	0.3	1.1	0.1	0.5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	min.		0.0	0.2	0.0	0.1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	max.		1.6	4.9	0.6	1.3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1907	opt.	18	0.3	1.3	0.3	0.2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	min.		0.0	0.1	0.0	0.1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	max.		1.1	18.3	1.8	10.5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

В России сахарные заводы и научные лаборатории не вели систематических исследований известняков, применяемых для получения извести на сахарных заводах; все, что было сделано в этом направлении — это [illegible] исследования по инициативе отдельных химиков. Результаты этих исследований, часто неполные, навеки похоронены в заводских отчетах или в лучшем случае разбросаны на страницах специальных журналов, и для заводских инженеров и химиков недоступны.

Так В. [illegible] [illegible] сообщает анализ [illegible] известняка, произведенный в лаборатории завода [illegible] [illegible]: влаги [illegible], песку [illegible], окисей железа и алюминия [illegible], углекислого кальция 96,40%.

Тот же автор [illegible] сообщает анализ известняка из каменоломен при станции Хенцины, Иван. Домб. ж. д.

	На 100 частей известняка, высушенного при [illegible]	На 100 частей обожженной извести
Углекислого ангидрида	[illegible]	—
Кремневого ангидрида	[illegible]	0,39
Серного ангидрида	0,22	0,03
Окиси железа	[illegible]	[illegible]
» алюминия	[illegible]	[illegible]
» кальция	[illegible]	[illegible]
» магния	[illegible]	[illegible]
» натрия	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]

[1]) „[illegible]" за [illegible] годы.

На этого фона рельефно выделяется попытка химика Браиловского сахарного завода Г. О. Ликовцева собрать и исследовать образцы известняков, применяемых на русских сахарных заводах. Несмотря на удивительную неотзывчивость администрации сахарных заводов к решению столь важного для них же вопроса, автору, по его словам, „после продолжительной переписки", удалось собрать 222 образца, присланных 90 заводами.

Данные этого автора проигрывают в своей ценности благодаря тому, что отсутствие точных указаний, с какого именно карьера взято большинство подвергнутых исследованию образцов, не дают возможности сравнивать отдельные карьеры по степени пригодности добываемого в них известняка для нужд сахарных заводов. Это, впрочем, признает и сам автор, систематизируя большой, добытый кропотливым трудом материал не по карьерам, а по заводам, т. е. по совершенно случайному признаку. Кроме того, автор повторил все ошибки своих заграничных предшественников, определяя с точностью до третьего десятичного знака (?) содержание в известняке амолистых веществ, благополучно выгорающих при обжиге и абсолютно не играющих ни малейшей роли в сахарном производстве, и вычисляя содержание „щелочей и потерь" по разности. Но на этом подробнее остановимся ниже.

Результаты этих исследований собраны автором в многочисленных таблицах [5] в различной группировке и привести их целиком не представляется возможным, а потому воспользуемся лишь средним результатом, выведенным автором, как среднее арифметическое из всех 222 исследований [1].

ТАБЛИЦА VI.

Результаты исследования 222 образцов известняка, применяемого на 90 русских заводах.

	Влажность	Нерастворимых в HCl	Амолистых веществ	Окиси железа и алюминия	Углекислого кальция $CaCO_3$	Углекислого магния $MgCO_3$	Сернокислого кальция $CaSO_4$	Щелочей и потерь	Прокаливан. до постоян. веса в мин.
Minimum	0.1	0.0	0.0	0.0	56.0	0.1	0.0	0.0	10
Maximum	2.5	42.2	0.4	2.6	99.0	8.0	0.4	0.5	52
Optimum	0.3	2.2	0.1	0.5	95.4	1.4	0.0	0.2	21

Проф. А. А. Кухаренко [6,3] опубликовал результаты систематического обследования известняков одной определенной каменоломни Р.С.Ф.С.Р. В виду интереса, который представляют систематические работы, приведем опубликованный материал лишь с небольшими сокращениями.

Известковые каменоломни при ст. Рождество-Лесное.

Мощные обнажения известняка расположены по берегам р. Дона в 500—800 саженях от станции Рождество-Лесное Рязанско-Уральской жел. дор. Тамбовской губ. Свита, мощностью до 15 саж., считая до уровня воды в реке, тянется непрерывно вдоль реки на протяжении 5 верст. В ширину обнажения занимают от 300 до 500 сак. Разведки с целью определения границ месторождения произведены не были, но на имеющиеся здесь громадные запасы извест-

[1] Все результаты автором выражены с 3 десятичными знаками (?). Не говоря уже о том, что при подобных исследованиях точность второго десятичного знака более чем сомнительна, она не нужна и лишь затрудняет набор, а потому мы сохраняем лишь один десятичный знак, округляя его при отбрасывании остальных по общепринятому.

няка указывают находящиеся на значительных расстояниях от главных массивов небольшие выходы, известняк коих по виду однороден с известняком, находящимся в карьерах.

Известняк в карьерах залегает сплошными пластообразными массами, без каких-либо мусорных прослойков горизонтального напластования. Верхние слои известняка резко отличаются по внешности и виду от средних и нижних пластов: они значительно мягче ниже залегающих пластов и не представляют собой сплошных масс, а разделяются расщелинами на отдельные глыбы, лежащие неправильными рядами. Мощность этого слоя достигает 4 арш. Ниже этого слоя характер пород резко меняется и они принимают форму правильного напластования горизонтальными слоями. Отдельные пласты на глаз заметно отличаются друг от друга как своей окраской, так и структурой. Начиная сверху, всех пластов свиты можно насчитывать до 12, из числа находящихся выше уровня воды. Особенно резко выделяются из общей массы пласты 8 и 10. Последний представляет собой гладкую плиту, пористую, ноздреватую (местное название „кудряш"), очень крепкую, при выломке не дается на кайлу и лом, требует подрывки.

Верхний слой, благодаря выщелачивающему действию атмосферных осадков и выветриванию, рыхл и легко дается на кайлу и лом и не нуждается в применении подрывных работ. Второй пласт, хотя и разбитый расщелинами на отдельные глыбы, тверд настолько, что местами приходится прибегать к подрывке. Остальные пласты сплошь ломаются помощью подрывных работ.

До сих пор (1918 г.) ломка велась примитивными способами и крайне нерегулярно. Техническая обстановка карьеров весьма благоприятна для более экономной и широкой разработки. Рабочие руки на месте—жители окрестных деревень, охотно работающие на каменоломнях в зимние досуги. Громадный источник энергии—вода под рукой: можно поставить мощные турбины. Отправка выломанного известняка очень удобна: железная дорога находится в 800 саж. от карьера.

При широкой эксплоатации желательно устроить под'ездные пути для подачи вагонов вплотную к самым карьерам для непосредственной погрузки прямо из карьеров. При этом можно устроить механические под'емники, приводимые в движение электрической энергией.

При каменоломнях имеется шахтная известе-обжигательная печь, в которой известняк периодически обжигался в строительную известь, шедшую на удовлетворение местного спроса. Эта сторона дела тоже может быть легко развита.

При обследовании каменоломень была отобрана средняя проба известняка и послана для химического исследования в Ленинградский Горный Институт. Приводим результат этого исследования.

Кремнезема (SiO_2)	0,62%
Сумма окисей железа и алюминия (R_2O_3)	0,91 „
Окиси железа (Fe_2O_3)	0,29 „
Окиси глинозема (Al_2O_3)	0,62 „
Окиси кальция (CaO)	55,13 „
Окиси магния (MgO)	0,14 „
Сумма щелочей ($Na_2O + K_2O$)	следы
Остаток, нерастворимый в крепкой соляной кислоте	1,31%
Потеря при прокаливании	43,26 „
При перечислении окиси кальция на углекислый кальций ($CaCO_3$)	98,38 „

Кроме средней пробы, со всех карьеров были отобраны пробы из различных пластов для химического исследования и механического испытания. При этом были получены следующие результаты.

ТАБЛИЦА VII.

№№ ОБРАЗЦОВ	Влага и органическое	Нерастворим.	SiO_2	SO_3	CO_2	Al_2O_3 Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Сумма
II	0,54	0,37	0,60	0,07	43,00	0,23	54,70	0,66	0,10	100,2
IV	0,16	0,52	0,78	0,09	43.32	0,55	54.24	0,77	0,10	100,5
V	0,07	0,50	0.91	0,08	43.43	0,33	54,24	0,56	0,15	100.2
VI	0.20	0,28	0,42	0,08	43,44	0,20	54,90	0,68	0,08	100,2
VII	0,58	0,22	0,38	0,10	43.20	0,28	54.80	0,55	0,09	100,2
VIII	0,10	0,38	0,71	0,09	42,54	0,28	54,43	0,63	0,17	100,3
IX	0,66	0,52	0 66	0,14	43,18	0,31	52,49	2,74	0,12	100,8
XI	0.22	0,55	0,62	0,11	43,63	0,29	53,11	1,39	0,18	100,1
XIII	0,13	0.54	1,00	0,07	43,20	0 30	54,63	0,78	0,11	100,8
XIV	0,13	0,47	0,64	0.11	43,22	0,21	54,54	0,61	0,13	100,0
XV	0,47	0,27	0,50	0,10	43,26	0,24	54,95	0'74	0,15	100.6
XVI	0,13	0,57	0,88	0,06	43,42	0,26	54,25	0,59	0,16	100,3
XVII	0.28	0.37	0,63	0.08	43,29	0.21	55 09	0.57	0.06	100.5
СУММА	4,67	5,56	7,73	1.18	562,13	3,69	706,37	11,27	1,60	—
Среднее	0,36	0,43	0,59	0,09	43,24	0,28	54,34	0.87	0,12	100,3

При пересчете данных о содержании CaO и MgO на карбонаты, в виде коих они содержатся в известняке, получим следующие данные об известняке, как о вспомогательном техническом материале для целей дефекации:

ТАБЛИЦА VIII.

%%% содержание	№№ ОБРАЗЦОВ II	IV	V	VI	VII	VIII	IX	XI	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	Сумма	Среднее
$CaCO_3$	97.62	96.85	96.85	98.13	97.85	97.19	93.74	94.83	97.55	97.39	98.20	96.87	98.38	1261.45	97.03
$MgCO_3$	1.39	1.61	1.18	1.43	1.16	1.32	5.75	2 92	1.64	1 28	1.55	1.24	1.20	23.67	1.82

ТАБЛИЦА IX.

№№ ОБРАЗЦОВ	I	III	X	XII	Сумма	Среднее
CaO	55,10%	55,01%	54,53%	54,74%	219,38	54,85
MgO	0,74 „	0,90 „	0,85 „	0,90 „	3,39	0.85
K_2O	0,19 „	0,17 „	0,24 „	0,33 „	0,93	0,23
CO_2	43,09 „	42,82 „	43,00 „	43,37 „	172,28	43,07
$CaCO_3$	98,39 „	98,23 „	97,39 „	97,74 „	391,75	97,95
$MgCO_3$	1,55 „	1,89 „	1,79 „	1,89 „	7,12	1,78

Из 17 проб известняка, доставленных под соответствующими номерами, частью по одному, частью по два куска каждого сорта, оказалось возможным выпилить для механического испытания всего лишь три кубика и то минимальных размеров: по ребру 4 см. Эти кубики были подвергнуты раздавливанию на 6-ти тонном прессе, при чем получены следующие результаты (см. таблицу X).

ТАБЛИЦА X.

№№ ОБРАЗЦОВ	Сопротивление раздавливанию в кгр.	Сопротивл. раздавлив. в кгр. на кв. см.
VI	3890	243
XV	3925	245
XVI	3104	194
СУММА	10919	682
Среднее	3640	227

Результаты обследования карьеров и химико-механического исследования образцов известняка приводят автора к следующим выводам:

1. Известняк из карьеров при ст. Рождество Лесное представляет собой технически-чистый углекислый кальций.

2. Небольшое количество содержащихся в нем посторонних примесей (1.62%) падает, главным образом, на кремнезем (около 40% общего содержания примесей) и на окиси железа и алюминия (55% общего содержания посторонних примесей).

3. Примеси, особенно вредные для сахароварения: окиси калия и натрия, почти отсутствуют (следы).

4. Каменоломни эти по своей технической обстановке весьма пригодны для организации работ по выломке известняка в большом масштабе.

Было бы весьма полезным, если бы и другие каменоломни, из которых наши сахарные заводы черпают запасы известняков, были подвергнуты всестороннему систематическому обследованию.

Просматривая данные об исследовании известняков, собранные в приведенных таблицах, не трудно убедиться в том, что состав их крайне разнообразен, и многие заводы, будучи уверены, что очищают свои сока известью, вводили в них смесь извести и магнезии, полученную обжигом доломитов, доставленных на завод под названием известняков.

Прежде чем отнестись критически к составу известняков, результаты исследования которых собраны в таблицах, и высказать суждение о степени пригодности того или иного образца, как вспомогательного технического материала для свекло-сахарных заводов, рассмотрим под этим углом зрения каждый компонент, входящий в состав нормального известняка.

1. Вода. Свежевыломанный известняк содержит иногда значительные количества воды, но при хранении на воздухе, вследствие своей пористости, быстро ее теряет в такой мере, что воздушно-сухой известняк содержит воду лишь в десятых долях процента. Большее или меньшее количество ее никакого влияния на качество известняка не имеет. Если в известняке определяется содержание воды при исследовании, то лишь исключительно в целях получения сравниваемых результатов для перечисления добытых данных на сухое вещество и в целях коммерческого расчета за количество доставленного на завод известняка.

2. Нерастворимые в крепкой соляной кислоте соединения суть, главным образом, силикаты. Сернокислый барий встречается очень редко, по крайней мере, в значительных количествах. Представляя собою лишний балласт, силикаты понижают ценность известняка, как вспомогательного технического материала для свекло-сахарного производства. Отрицательную роль играет кремнекислота, переходящая при процессе дефекации в сока и отлагающаяся в виде изолирующих корок на поверхностях нагрева, главным образом, первых корпусов выпарного аппарата.

С другой стороны избыток кремнекислоты влияет на понижение способности обожженной извести гаситься. Иногда в присутствии 6% кремнекислоты получается известь, гасящаяся без выделения тепла и требующая для завершения этого процесса много времени.

Если мы обратимся к результатам анализов известняков, применяемых на наших сахарных заводах, то увидим, что количество кремнезема в хороших сортах известняка не высоко и за предел мы можем принять 1,5%.

3. Углекислый кальций представляет собою то соединение, которое завод приобретает в виде известняка и которое нужно для производства. Вследствие этого, с точки зрения завода, известняк тем лучше, чем больше он содержит углекислого кальция. Углекислый кальций—единственное соединение в известняке, ценное для завода, которое завод оплачивает в виде цены за известняк. Таким образом, содержание углекислого кальция является одним из факторов, характеризующих ценность известняка, как вспомогательного технического материала для сахарного производства.

Что касается вопроса о том, какое содержание углекислого кальция считать характеризующим нормальный известняк, то результаты массовых исследований показывают, что в наших условиях мы можем иметь известняки с высоким содержанием углекислого кальция и за минимум такового свободно можем установить предельную цифру в 95% $CaCO_3$. Все остальное, что не является в известняке углекислым кальцием, представляет собою примесь, ненужную для завода, и чем этих примесей меньше, тем для завода лучше.

Однако, содержание углекислого кальция и сумма примесей не определяют собою качества известняка, так как в условиях сахарного производства различные примеси различно влияют на производство. Одни из них являются просто баластом в условиях сахарного производства в сока не переходят; другие хотя и переходят в сока, но в процессе дефеко-сатурации удаляются из производства и, наконец, третьи, которые сопровождают сока во всех стадиях производства вплоть до кормовой патоки, увеличивая потерю сахара в последней.

Вследствие этого надлежит при приемке известняка и при его оценке решать вопрос не только о количестве ненужных примесей, но и об их качестве. В числе примесей в принимаемых нашими заводами известняках наичаще встречаются нижеследующие.

4. Углекислый магний. Отношение углекислого магния к процессам сахарного производства до сих пор окончательно не выяснено. В сахарной промышленности в настоящее время пользуется большим признанием экспериментально до сих пор еще не обоснованное мнение, что для целей дефеко-сатурации наиболее выгодно применение свободной от магнезии извести. Применение для получения дефекационной извести известкового камня, содержащего значительные примеси углекислого магния, в особенности так наз. доломитов, считается связанным с многочисленными затруднениями в производстве. Это воззрение настолько распространено среди сахаротехников, что на сахарных заводах обычно избегают применять известь, содержащую соли магния.

В противовес этому взгляду в последнее время K. Andrlik и W. Kohn [7, VII, стр. 33] выдвинули вопрос о применении доломита на дефеко-сатурации. При постановке своих опытов они пользовались доломитом, содержащим 16,40% MgO. Полученные авторами результаты, если и не устраняют полностью предубеждения против углекислого магния, то достаточно убедительно говорят за то, что этот вопрос нуждается сейчас в коренном пересмотре.

В современном состоянии наших представлений о роли магнезии в дефеко-сатурационном процессе, ей приписывают свойства ухудшать фильтр-прессную грязь, сообщая ей особую вязкость и липкость, что вызывает трудное высолаживание и значительные потери сахара, доходящие иногда, по свидетельству М. Ляховца [4, стр. 402], до 3%, при чем этот автор, анализируя такую ненормально-высолаживающуюся грязь, обнаруживал, обычно, большее содержание магнезии, чем в нормальной грязи.

До окончательного разрешения этого весьма интересного вопроса я думаю безопаснее оставаться на прежней позиции, требуя от поставщиков известняка выполнения условия, чтобы доставляемый известняк не содержал больше 1,5% $MgCO_3$. Это тем более возможно, что многие пласты известных у нас известковых карьеров содержат эту примесь в значительно меньших количествах и выполнение этого требования сводится лишь к надлежащему выбору пластов известняка, предназначаемых для снабжения сахарных заводов.

5. Сернокислый кальций (гипс). Присутствие примесей сернокислого кальция в известняке нежелательно, так как он растворяется в соках и выпадает на выпарке, покрывая поверхности нагрева изолирующим слоем, уменьшающим теплопроводность. Кроме того, следы гипса в белом сахарном песке могут привести к затруднениям при рафинировке. Такой взгляд на гипс среди наших рафинеров весьма распространен, доказательством чего может служить следующее место из книги: „Рафинадное производство" Н. Н. Рашевского (см. стр. 13, изд. 1910 г.): „Сернокислый кальций (гипс, $CaSO_4$) вреден тем, что

засоряя поры крупки при прокаливании ее может перейти в сернистый кальций, который, попадая в сиропы и проходя с ними по трубам, может образовать следы сернистых металлов, отчего рафинад приобретает серый оттенок".

Обращаясь к материалам, характеризующим состав известняков, применяемых на наших сахарных заводах, мы видим, что в этом отношении качество их настолько высоко, что мы имеем полное основание снабжать сахарные заводы известняком, содержащим от следов до 0,25% $CaSO_4$.

6. Щелочные силикаты при обжиге известняка вступают в химическую реакцию с углекислым кальцием, в результате чего получаются окиси щелочных металов и силикат кальция. Процесс этот можно представить в таком виде:

1. $Na_2SiO_3 + CaCO_3 = Na_2O + CO_2 + CaSiO_3$.
2. $Na_2SiO_3 + CaO = Na_2O + CaSiO_3$.

Окислы щелочных металлов, как известно, обладают большой растворимостью, вследствие чего, будучи введены с известковым молоком в сока, не поддаются в современных условиях очистки соков удалению и, накопляясь в патоке, увеличивают в ней потерю сахара

К сожалению, большая часть собранных нами материалов о составе известняков не содержит указаний на действительное содержание щелочей в подвергавшихся исследованию образцах и это в значительной степени обесценивает весь аналитический материал. Хотя в таблицах и имеются данные, собранные в графе: „щелочи и потери", но эти цифры (см. стр. 16—18), как полученные вычислением по разности, а не методом прямого определения, не имеют для наших целей никакой цены.

Результаты исследования известняков из каменоломень у ст. Рождество-Лесное, сообщенные проф. И. Кухаренко [6,8], говорят о том, что содержание калия и натрия в наших известняках ничтожно. Я думаю, мы не погрешим, если будем считать максимальное содержание этих соединений равным 0,25%.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *A. Herzfeld:* О качестве известняка, употребляемого Германскими сахарными заводами. Z. 1896,498 [Зап. 1897,9,218].
2. *В. Щепанский.* Известняки. Зап. 1902,31,143.
3. *M. Prus-Napiorkowski:* Опыты с известняками. G. C. 1906, XXVI, 42. В. С. П. 1906,38,454.
4. *М. Ляховец.* Оценка известняка на свекло-сахарных заводах на основании его химического анализа. Зап. 1907,9,400.
5. *Г. Лиховицер.* О качестве известняков, применяемых на русских сахарных заводах. Зап. 1908,5,294.
6. *И. Кухаренко.* К вопросу о снабжении свекло-сахарных заводов известняками. Известия Горного Отдела В. С. Н. Х. 1918, 2—5.
7. *И. Кухаренко.* Новости в науке и технике сахарного производства заграницей. 1914—1923 г. Киев, 1924 г.
8. *И. Кухаренко.* Материалы для суждения о качестве известняков в некоторых карьерах Р.С.Ф.С.Р. Зик. 1925, стр. 10.

IV. Химико-аналитическое исследование известняка.

Проф. Н. А. Тананаев.

1. ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ. [1])

Отбор средней пробы представляет собою самую важную и ответственную операцию при технической оценке известняков. Самый точный и подробный анализ совершенно бесполезен, если он относится к пробе, о которой нельзя сказать, что она характеризует всю массу принятого известняка. В настоящее время существуют несколько приемов отбора средних проб, из которых мы остановимся на двух.

[1]) Труд описания процесса отбора средней пробы принадлежит проф. И. А. Кухаренко.

Один рекомендует при приемке известняка отбивать небольшие кусочки (5—10 гр.) от возможно большего числа камней, взятых из различных мест исследуемой партии. Общий вес отобранной пробы около 1500 гр. Затем все кусочки без остатка тщательно измельчаются в мелкий порошок, общее количество которого после измельчения делится на три приблизительно одинаковые части, помещаемые в стклянки с пришлифованными пробками.

М. Ляховец [8] рекомендует отбор средней пробы известняка вести следующим образом. Выбрав из партии несколько типичных представителей для разных категорий камней, попутно устанавливают, какую приблизительно, часть всей данной партии известняка составляет какой нибудь род известняка, типичный представитель которого имеется в виде выбранного камня. Пусть, для примера, раковистый известняк с крупными раковинами составляет, приблизительно,—$^1/_2$ всех камней. Другой, мелкозернистый—$^1/_4$; третий, с обильной примесью окиси железа—$^1/_8$, четвертый, с обильным количеством песка и глины—$^1/_8$, и т. д.

В этом случае количества каждого сорта известняка относятся между собой, как $^1/_2 : ^1/_4 : ^1/_8 : ^1/_8$ или как 4 : 2 : 1 : 1. Для получения средней пробы, характеризующей состав принимаемой партии известняка, по мнению автора, достаточно отобрать 4 кгр. крупно-раковистого известняка, 2 кгр. мелкораковистого, 1 кгр. железистого, 1 кгр. глинисто-песчаного и измельчить по вышеуказанному.

Мы отдаем предпочтение первому способу отбора средней пробы, так как установление на глаз количественного взаимоотношения между многочисленными представителями различных типов известняка вряд ли может претендовать на большую точность. По первому способу возможные случаи отклонения отобранной пробы от истинной, характеризующей всю партию известняка, может быть компенсировано произвольным увеличением числа камней, от которых откалывается маленький кусочек в состав средней пробы.

Отобранная тем или иным способом средняя проба, измельченная, вполне подготовленная к анализу, помещается в стклянки с притертой пробкой. Стклянки снабжаются ярлыками с надписью обстоятельств, при которых была отобрана проба: дата, название партии, поставщика, № документов, лиц, присутствующих при взятии пробы, и проч. обстоятельств. Пробки и ярлыки опечатываются сургучной печатью или пломбой. Одна из этих проб поступает в лабораторию завода для анализа; другая выдается на руки поставщику; третья хранится в заводе, как контрольная, на случай возникновения спора при сличении результатов исследования поставщика и заводской лаборатории.

Приступая к исследованию такого образца, прежде всего, в отдельной навеске определяется содержание влаги в известняке. Результатом этого определения пользуются для пересчета на сухое вещество всех прочих определений. В протоколе анализа необходимо текстуально повторять содержание припечатанного к пробе ярлыка.

2. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ.

Центральной частью весового анализа является осадок, который после ряда операций (фильтрование, промывание, прокаливание) дает ту форму, назовем ее весовой формой, в виде которой осадок взвешивается и на основании которой производится вычисление процентного содержания. Так, ион кальция осаждается в виде CaC_2O_4, а его весовая форма—CaO.

Если полученный осадок чист, не содержит примесей, то получаются результаты, обладающие, при прочих равных условиях, maximum'ом точности; если к тому же осадок обладает качествами, которые делают легкими и удобными все производимые над ними операции (фильтрование, промывание), то от этого выигрывает техника работы. Поэтому, с самого же начала необходимо познакомиться, хотя бы в самых общих чертах, с теми условиями, при которых получаются наилучшие осадки. Но, прежде чем перейти к дальнейшему, условимся

относительно терминологии. По предложению Skrabal'a [1]), поддержанному Mozer'ом [2]), осадитель можно назвать актором, осаждаемое вещество—индуктором, а находящиеся в растворе другие вещества—акцепторами. Так, если в растворе находятся $CaCl_2$ и $MgCl_2$ и если нужно осадить ион кальция в виде CaC_2O_4 посредством $(NH_4)_2C_2O_4$, то щавелевокислый аммоний будет называться актором, ион кальция—индуктором, а ион магния представит акцептор. В огромном большинстве случаев в технике индуктор всегда определяется в присутствии каких-нибудь акцепторов. А потому решение вопроса о выборе условий для получения наилучшего осадка мы ограничим только что намеченными рамками.

Изучение литературы, касающейся качеств осадка, получаемого при различных услсвиях, приводит к следующим выводам:

1. Если при осаждении получается кристаллический осадок, а осаждение производится в присутствии акцепторов, то мы не в состоянии получить абсолютно чистый осадок: последний всегда загрязнен акцепторами и довольно часто—актором. Акцепторы и акторы, будучи сами по себе хорошо растворимы в воде, увлекаются в осадок настолько прочно, что не могут быть отмыты соответствующими промывными жидкостями. Такое увлечение в осадок растворимых веществ, не отмывающихся от осадка, можно назвать явлением сопряженного осаждения. („Inducilerte Fällung" по Scrabal'y [2]).

В редких случаях актор и акцептор представляет летучие при прокаливании вещества, не влияющие на вес осадка после прокаливания, т. е. не влияющие на весовую форму. Вообще говоря, увлекаемые в осадок вещества при прокаливании не улетучиваются, повышают вес осадка и могут обусловить неправильный результат.

2. Осадок можно получить свободным от актора, если осаждение вести разбавленным актором, медленно, по каплям, при энергичном помешивании стеклянной палочкой. Согласно Оствальду актор (равно и акцептор) может давать явление сопряженного осаждения, только будучи в состоянии молекулярном, а не в виде ионов. Так, хлористый барий может осаждаться вместе с $BaSO_4$ только в том случае, если раствор достаточно крепок, т. е. содержит много молекул $BaCl_2$; если же раствор достаточно разбавлен и молекулы хлористого бария практически целиком распались на ионы (Ba'' и $2\,Cl'$), то увлечение в осадок и, след., загрязнение последнего невозможно. Если осаждение производится медленно при энергичном помешивании стеклянной палочкой, то каждая падающая капля раствора актора быстро распределяется по всему об'ему раствора, еще более разбавляясь (след., диссоциируя) и входит в реакцию с индуктором при избытке, в каждый данный момент, последнего. Раз медленно прибавляемый актор тотчас же и целиком входит в реакцию для образования осадка, то он и не может загрязнять последнего. По окончании осаждения прибавление актора можно значительно ускорить, так как после осаждения явлений сопряженного осаждения не наблюдается.

На основании сказанного понятно, что раствор индуктора также должен быть разбавленным, т. е. наиболее диссоциированным.

3. Если в присутствии акцепторов нельзя получить чистого осадка, то необходимо свести к minimum'y результаты явления сопряженного осаждения. Для этого дают отсесть загрязненному осадку и декантируют прозрачный раствор (если нужно, через фильтр), удаляя тем самым почти все акцепторы. Растворяют осадок в подходящем растворителе и вновь осаждают уже при минимуме акцепторов, получая более чистый осадок.

В огромном большинстве случаев не принимают во внимание описанных свойств осадков, но разрабатывают такие условия осаждения, для какого-нибудь частного случая, которые, не удовлетворяя в деталях строгим требованиям, в последнем счете дают правильный результат. Очевидно, в этом случае правильный результат основывается на взаимной компенсации исключающих друг друга ошибок.

---

[1]) Zeit. anal. Chem. XLV (1906), 584.
[2]) Zeit. anal. Chem. LIX (1920), 1.

Все изложенное относительно кристаллических осадков, очевидно, применимо и к гравиметрическому определению известняка. Ион кальция осаждается в присутствии акцептора, иона магния. След., здесь возможно явление сопряженного осаждения и для смягчения его придется руководствоваться высказанными выше общими положениями.

3. ХОД АНАЛИЗА.

На часовом стекле отвешивают 10 гр. тонко измельченного известняка, ссыпают в фарфоровую чашу, заливают на несколько миллиметров водой и закрывают сверху часовым стеклом. Осторожно приподымая последнее прибавляют понемногу концентрированной соляной кислоты, пока не прекратится выделение пузырьков углекислого газа. Предварительно покрывают водой порошок известняка, потому что выделяющиеся пузырьки газа с значительно меньшей силой разбрызгиваются в различные стороны.

Целесообразнее расчитать, с некоторым запасом, количество соляной кислоты, исходя из предположения, что известняк представляет чистый углекислый кальций. На основании уравнения

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

составляем пропорцию:

$CaCO_3$ (100 гр.) — $2HCl$ (71 гр.)

10 — x

$X = 7{,}1$ гр. газообр. HCl

Если в нашем распоряжении находится соляная кислота с уд. весом = 1,19, т. е., в круглых числах, 37%, то 7,1 гр. газообразного HCl будут соответствовать 19,2 гр. соляной кислоты:

100 гр. соляной к. содержит 37 гр. газообр. HCl

" " " " " 7,1 " " " $X = 19{,}2$ гр. соляной кисл.

Разделив полученное количество на удельный вес, получим об'ем: $V = 19{,}2 : 1{,}19 = 16{,}14$ кб. см. Заведомый, напр., полуторный избыток будет равен 16,14 кб. см. $\times$ 1,5 = 24 кб. см. Расчитанное количество и прибавляют к покрытому водой известняку. После прекращения выделения пузырьков газа, водой смывают с часового стекла и с боков чаши капли, образовавшиеся вследствие разбрызгивания жидкости, ставят на водяную баню, прибавляют 5 кб. см. бромной воды (для окисления закисной соли железа в окисную) и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют столько соляной кислоты, чтобы остаток весь был увлажнен ею и ожидают 15 мин. После этого приливают около 100 кб. см. горячей воды, хорошо перемешивают, дают отсесть осадку и фильтруют через аналитический фильтр в измерительную колбу емкостью в 500 кб. см. В раствор переходит все, кроме SiO_2 и глины. Последние переносят на фильтр смывая со стенки и дна чаши горячей, подкисленной соляной кислотой, воды, и промывают той же водой. Фильтрат охлаждают до обыкновенной температуры доводят водой до черты, закрывают колбу пробкой и перемешивают. Полученный раствор употребляют для дальнейших исследований.

Еще влажный фильтр помещают, конусом вверх, в платиновый тигель, нагревая последний кругом в верхней его части. Фильтр быстро высыхает, затем обугливается. После этого закрывают тигель крышкой, нагревают полчаса на бунзеновской горелке и полчаса на дутье. При прокаливании нужно отметить два момента:

1. Нагревать влажный фильтр снизу нельзя, так как происходит энергичное разбрызгивание. Нагревание верхней части фильтра способствует плавному высушиванию и озолению.

2. Влажный фильтр с осадком кладут не боком, а конусом вверх; иногда случайное разбрызгивание не будет сопровождаться потерями осадка, так как последний закрыт сверху фильтром.

После прокаливания осадок взвешивают и вычисляют процентное содержание по отношению ко всей навеске.

Определение Fe_2O_3 и Al_2O_3. Из запасного раствора берут пипеткой 100 кб. см. и выливают в стакан емкостью 150—200 кб. см. Раствор нагревают до кипения и прибавляют раствор аммиака до слабого аммиачного запаха. Большой избыток аммиака вредит, так как $Al(OH)_3$ чувствительно растворим в аммиаке. Прибавивши аммиака, перемешивают раствор, выдувают ртом воздух над раствором и опять перемешивают. Только после этого появление аммиачного запаха может служить признаком избытка аммиака. После этого дают отсесть осадку, фильтруют через аналитический фильтр в стакан емкостью в 250 кб. см. Смывают осадок со стенок стакана горячей водой и промывают до тех пор, пока не прекратится реакция на ион хлора. Фильтрат, набранный в пробирку в объеме 0,5 кб. см. и подкисленный азотной кислотой не должен мутиться от $AgNO_3$. Осадок мокрым помещают во взвешенный фарфоровый тигель и прокаливают, как выше указано, до постоянного веса. Нужно иметь в виду, что Fe_2O_3 может легко восстановиться от действия угля фильтра. Поэтому, полезно, после десятиминутного прокаливания, тигель охладить, прибавить одну-две капли концетрированной азотной кислоты, осторожно выпарить, нагревая тигель в верхней части и затем прокаливать до постоянного веса. Полученный вес осадка Fe_2O_3 и Al_2O_3 (весовая форма) умножают на пять и вычисляют процентное содержание по отношению ко всей навеске

Определение $CaSO_4$. К фильтрату прибавляют одну—две капли метилоранжа и затем соляной кислоты до тех пор, пока раствор не окрасится в явственно красный или розовый цвет. Так как $BaSO_4$ чувствительно растворим в аммиачных солях, в частности в NH_4Cl, а также в соляной кислоте и так как сульфат-ион, если и присутствует в известняке, то в ничтожном количестве, то актор, $BaCl_2$, берут в значительном избытке. Поэтому, отвешивают на технических весах около одного гр. $BaCl_2 . 2H_2O$, растворяют в пробирке в 15 кб. см. горячей воды и постепенно прибавляют к нагретому до кипячения раствору, содержащему сульфат-ион. Осадок часто появляется не сразу, а спустя несколько часов. Окончательное отсаживание происходит через 12 часов. Поэтому целесообразно оставить осадок отсаживаться на ночь.

В присутствии ионов железа и алюминия осаждать $BaSO_4$ нельзя, так как при этом получается резко выраженное явление сопряженного осаждения. Сернокислый барий, осажденный в присутствии иона окисного железа, после тщательного промывания и прокаливания имеет розовый цвет вследствие примеси Fe_2O_3. Ни водой, ни кислотой отмыть примешанное к осадку соединение железа нельзя.

Если через 12 часов осадок не появился, то заключают об отсутствии сульфата-иона. Если же образовался осадок, его отфильтровывают, промывают холодной водой до исчезновения в промывных водах реакции на ион хлора, прокаливают в фарфоровом или платиновом тигле и взвешивают.

От действия угля фильтра сернокислый барий восстанавливается до BaS; но если вести прокаливание в открытом косо поставленном тигле, то BaS вновь окисляется до $BaSO_4$.

Определение кальция и магния. При осаждении иона кальция в виде CaC_2O_4 в присутствии иона магния нужно иметь в виду, что щавелевокислый магний, сравнительно хорошо растворимый в воде сам по себе, дает резко выраженное явление сопряженного осаждения, увлекаясь в осадках вместе с CaC_2O_4, от которого его нельзя отмыть. Вследствие этого полученные результаты для $CaCO_3$ будут повышены, а для $MgCO_3$—понижены. Для предупреждения явления сопряженного осаждения необходимо вести осаждение щавелевою кислотою из кислого раствора, только постепенно нейтрализуя раствор аммиаком. Тогда в растворе будет поддерживаться почти до конца осаждения кислая реакция, щавелевокислый кальций постепенно будет осаждаться, а ион магния будет находиться в растворе в виде $MgCl_2$. Но и при таком способе осаждения некоторое количество иона магния может быть увлечено в осадок. Поэтому осадок щавелевокислого кальция целесообразно растворить в соляной кислоте

и снова нейтрализовать аммиаком. В присутствии уже небольшого количества иона магния осадок CaC_2O_4 получается чистым. В соответствии со всем сказанным выше технику осаждения щавелевокислого кальция можно выполнить следующим образом.

Берут для определения кальция и магния 100 кб. см. начального раствора и удаляют аммиаком железо и алюминий, как указано выше. Аммиачный фильтрат нагревают для удаления NH_3 [1]), так как при дальнейшем прибавлении соляной кислоты образуется много NH_4Cl, который чувствительно растворяет осадок CaC_2O_4 и $MgNH_4PO_4$. После удаления аммиака прибавляют одну—две капли метил оранжа и соляной кислоты до сильного покраснения индикатора. На технических весах отвешивают полуторное против расчитанной количество щавелевой кислоты, предполагая, что известняк представляет чистый углекислый кальций и принимая во внимание, что для определения взято 100 кб. см., т. е. 2 гр. известняка.

$$\begin{array}{cc} CaCO_3\ (100\ гр.) & H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O\ (126\ гр.) \\ 2\ гр. & X \end{array} \qquad X = 2{,}53\ гр.$$

Полуторное количество будет равно $2{,}53 \times 1{,}5 = 3{,}78$ гр. или, округляя, 3.8 гр. Отвешенное количество щавелевой кислоты растворяют в горячей воде и прибавляют к нагретому до кипения раствору, содержащему ион кальция. Выпадает часть CaC_2O_4 в виде плотных кристаллов, быстро садящихся на дно. Теперь постепенно нейтрализуют аммиаком след. образом. Пять куб. сант. 25%-го аммиака разбавляют водой до 50 кб см. Над нагретым до кипения раствором устанавливают воронку, снабженную простым фильтром. На фильтр понемногу наливают аммиачного раствора с таким расчетом, чтобы капли падали со скоростью 4 капель в секунду. Одновременно энергично помешивают. Когда раствор совершенно пожелтеет и заметно будет пахнуть аммиаком, прибавление последнего прекращают. Осаждение полезно производить на водяной бане, в крайнем случае на сетке, под которой помещена горелка с маленьким пламенем. Большое пламя обусловливает сильное нагревание, сопровождающееся толчками.

Когда осадок отсядет, жидкость декантируют через небольшой фильтр до отказа. Осадок растворяют в соляной кислоте, прибавляют 0,5 гр. щавелевой кислоты и нейтрализуют аммиаком. Теперь осадок промывают, главным образом, посредством декантации, горячим однопроцентным раствором щавелевокислого аммония до полного удаления из осадка ионов хлора. При испытании последнего азотнокислым серебром нужно иметь в виду, что щавелевокислое серебро представляет трудно растворимый осадок, а потому к раствору $AgNO_3$ нужно сначала прибавить крепкой азотной кислоты, а затем уже испытуемый фильтрат.

Промывать водой, содержащей $(NH_4)_2C_2O_4$ необходимо для уменьшения растворимости осадка. Щавелевокислый кальций чувствительно растворим в воде, особенно в присутствии аммиачных солей. При этом между растворенною и твердою фазой устанавливается следующее равновесие:

$$[CaC_2O_4] \rightleftarrows CaC_2O_4 \rightleftarrows Ca^{++} + C_2O_4^{\prime\prime}.$$

Квадратные скобки указывают на твердую фазу; растворенная часть представляется в виде молекул, распавшихся на ионы. В виду малой растворимости щавелевокислого кальция, последний практически целиком распадается на ионы. Количество щавелевокислого кальция в состоянии молекул, по принципу Нернста, есть величина для данной температуры постоянная и, притом, весьма малая.

---

[1]) Для быстрого удаления из раствора газов и испарения жидкости можно воспользоваться следующим приемом. На сетку кладут треугольник, а на последний—вторую сетку, так что между сетками образуется воздушная прослойка. Высоту последней можно увеличить, загибая железные концы треугольника. Нижнюю сетку нагревают пламенем горелки, а на верхнюю ставят стакан с раствором. Жидкость испаряется довольно быстро, в то время, как жидкость не кипит.

Таким образом, если мы ионы переведем в молекулы, то тем самым мы переведем их в осадок, так как количество молекул, насыщающих раствор, не может быть больше увеличено.

Чтобы понизить ионизацию, нужно ввести в раствор электролит с одноименным ионом. В качестве такого можно взять только щавелевокислый аммоний, так как, содержа одноименный C_2O_4 — ион, он при прокаливании целиком улетучивается. Сернокислый кальций или щавеливокислый калий, очевидно, взять нельзя, так как после прокаливания они оставляют плотный остаток, увеличивающий вес осадка.

Промытый осадок растворяют в соляной кислоте и сливают в измерительную колбу емкостью в 100 кб. см. Фильтр, содержащий небольшое количество осадка, обрабатывают в стакане с соляной кислотой, а раствор сливают в ту же колбу через маленький фильтр и промывают до тех пор, пока об'ем фильтрата не достигнет почти 100 кб. см. Снявши воронку, доводят об'ем фильтрата точно до 100 кб. см. Теперь берут пипеткой 25 кб. см., переносят в стакан, прибавляют небольшое количество $(NH_4)_2C_2O_4$ и нейтрализуют аммиаком. После того, как осадок отсядет, фильтруют через аналитический фильтр и промывают горячим однопроцентным раствором $(NH_4)_2C_2O_4$. Промытый осадок можно прокаливать влажным, но соблюдая предосторожность при повышении температуры, так как при разложении осадок выделяет водяные пары и газы, что при бурном темпе может вызвать потерю осадка.

$$(NH_4)_2C_2O_4 = 2NH_3 + H_2O + CO + CO_2$$
$$CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3 + CO \rightarrow CaO + CO_2.$$

Для окончательного разложения до CaO требуется очень высокая температура [1]). Прокалив полчаса на обыкновенной горелке, прокаливают еще полчаса, закрывши крышкой, на паяльном столе. Окись кальция неустойчива на воздухе, так как жадно притягивает H_2O и CO_2. Поэтому взвешивание нужно производить в большом тарированном стаканчике с притертой пробкой. Если такого стаканчика нет, то можно поступать след. образом. Прокалив и охладив в эксикаторе, осадок взвешивают и снова прокаливают 15 мин. Закрытый крышкой тигель охлаждают в эксикаторе. Перед взвешиванием на правую чашку весов кладут все разновески до третьего десятичного знака. Затем на левую чашку весов становят закрытый крышкой тигель и быстро находят четвертый знак.

При вычислении нужно принимать во внимание, что для осаждения была взята 1/20 часть всей навески.

Определение магния.—В аммиачном фильтрате от CaC_2O_4 осаждают ион магния в виде $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$.

При осаждении последнего нужно учитывать следующие моменты:

1. В известняке магний находится, сравнительно, в небольшом количестве.
2. Раствор в конце концов получается сильно разбавленным.
3. Раствор содержит много аммиачных солей, которые чувствительно растворяют осадок.
4. В воде осадок достаточно растворим.
5. В $2^1/_2\%$-м растворе аммиака осадок практически нерастворим.
6. Осадок дает с необычайною легкостью пресыщенные растворы, из которых выделяется при сильном механическом воздействии на раствор.

В связи с изложенным, техника определения магния намечается следующим образом.

На технических весах отвешивают 1 гр. $NaNH_4HPO_4 . 4H_2O$ или 1.7 гр. $Na_2HPO_4 . 12H_2O$, растворяют в 50 кб. см. воды и нагревают до 40—50°. Раствор, содержащий ион магния, также нагревают до 40—50°. Теперь через находящийся на воронке фильтр понемногу прибавляют раствор фосфорнокислой соли (одна капля в секунду) и энергично помешивают. Как только появится неболь-

[1]) По этой причине не весь осадок CaC_2O_4, в виду его большой величины, прокаливался, а только четвертая часть.

шая муть, прекращают прибавление фосфорнокислой соли и энергичным помешиванием палочкой стараются вызвать возможно большее выделение осадка. Затем опять прибавляют раствор фосфорнокислой соли. Когда осадок перестанет выделяться, остальное количество актора прибавляют уже быстро при постоянном помешивании.

Для понижения растворимости осадка нужно прибавить крепкого (25%) аммиака около 1/4 всего об'ема раствора Совершенно кристаллический осадок довольно быстро осаждается, но для более полного отсаживания нужно ждать 6 часов.

Иногда ион магния присутствует в таком малом количестве, что после прибавления всего актора осадок вначале не выделяется. В этом случае о присутствии магния судят по истечении 12 часов.

При осаждении $MgNH_4PO_4$ нужно избегать, во время помешивания, прикосновения палочки к стенке стакана, так как в этих местах необычайно плотно пристает осадок. Если осадок не смывается со стенок стакана, нужно его растворить в минимальном количестве соляной кислоты, прибавить несколько капель фосфорнокислой соли и избыток аммиака. Отсевший теперь осадок легко смывается промывной жидкостью.

Для получения промывной жидкости разбавляют крепкий аммиак тремя-четырьмя об'емами воды. Промывают до удаления ионов хлора.

При прокаливании осадка нужно учитывать следующие моменты:

1) При прокаливании $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$ превращается в $Mg_2P_2O_7$ с выделением H_2O и NH_3:

$$2MgNH_4PO_4 . 6H_2O = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + 13H_2O.$$

Поэтому, прокаливание вначале нужно вести осторожно, медленно поднимая температуру.

2. Осадок, сравнительно, легко плавится, покрывая тончайшей стекловидной пленкой уголь фильтра. Вследствие этого затрудняется доступ кислорода воздуха и полное озоление фильтра. Поэтому, целесообразно осадок сжигать отдельно от фильтра, что можно сделать только после высушивания фильтра с осадком.

3. При повышении температуры белый осадок может весь потемнеть. Это зависит от того, что аммиачные соли и аммиак содержат пиридиновые основания, которые при прокаливании обугливаются.

4. Уголь фильтра частично может восстановить $MgNH_4PO_4$ до фосфора, а последний дает сплав с платиной, отчего тигель портится.

В виду этого необходима обработка крепкой азотной кислотой, которая способствует сгоранию угля и препятствует восстановлению.

Высказанные выше положения намечают следующую технику обработки осадка. После промывания осадок сушат при 100—110°, пока осадок не будет легко отделяться от стенок фильтра при наклоне последнего от воронки внутрь. Высушенный осадок возможно полнее переносят в тигель, фильтр сворачивают в трубочку, обматывают платиновой проволокой и зажигают, держа над тиглем. Когда фильтр сгорит и уголь перестанет тлеть, сбрасывать в той или другой степени озоленную массу в тигель и прибавляют несколько капель азотной кислоты, смачивая не истлевшие частички угля и самый осадок. Осторожным нагреванием верхней части тигля удаляют азотную кислоту и опять обрабатывают азотной кислотой, пока не сгорит весь уголь. Затем повышая жар нагревают полчаса на бунзеновской горелке и полчаса, закрывши крышкой, на паяльном столе. Прокаленный осадок должен быть совершенно белым.

Определение щелочных металлов.—Десять грамм измельченного известняка прокаливают в тигле, содержимое переносят в стакан, смывают горячей водой, доводя об'ем последней приблизительно до 100 кб. см. Затем, не фильтруя осадка, пропускают в раствор, при температуре кипения, ток углекислого газа

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = H_2O + CaO_2$$
$$Mg(OH)_2 + O_2 = H_2O + MgO_2$$
$$Zn(OH)_2 + O_2 = H_2O + ZnO_2$$

[illegible] — Весовая форма $BaSO_4$ — [illegible] — [illegible] ... 0,0072 × 5 = 0,0360 гр. $BaSO_4$. Отсюда

[illegible] — $CaSO_4$ [illegible] X = 0,0210 гр.

[illegible]

4. ОБ'ЕМНОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Допустим, мы отвесили буры $\frac{381{,}44 \cdot 100}{2 \cdot 10 \cdot 1000} = 1{,}9072$ гр. на 100 кб. см. Отсюда титр буры, $T = 0{,}009072$. Коэффициент нормальности, представляющий отношение данного титра к титру однонормальному, $K = 0{,}09072 : 0{,}19072 = 0{,}1$ N. Допустим далее, что на 25 кб. см. буры затрачено, в среднем, 22,73 кб. см. раствора HCl. Тогда коэффициент нормальности соляной кислоты, $K_{HCl} = \frac{25 \cdot 0{,}1}{22{,}73} = 0{,}11$N.

Приготовив нормальные растворы, мы можем приступить к определению известняка, для чего берем навеску с таким расчетом, чтобы на разложение ее было затрачено приблизительно 25 кб. см. т. е. $^1/_{40}$ литра 0,1 N раствора HCl. Предполагая, что весь известняк состоит из $CaCO_3$, имеем: $\frac{100 \cdot 25}{2 \cdot 10 \cdot 1000} = 0{,}1250$ гр.

Допустим, что в действительности отвесили 0,1300 гр. Навеску ссыпаем в конический стакан, прибавляем 50 кб. см. соляной кислоты, закрываем часовым стеклом и растворяем при слабом нагревании. Когда прекратится выделение пузырьков CO_2, смываем водой часовое стекло, фильтруем [1]) в стакан через маленький фильтр и промываем горячей водой. К фильтрату прибавляем одну-две капли метил-оранжа и титруем раствором буры до желтого окрашивания. Допустим, на титрование остатка затрачено в среднем 30,00 кб. см. раствора буры.

Вычисление процентного содержание производим следующим образом: сначала находим K [2]) для известняка, а на основании полученного K вычисляем процентное содержание, C [3]).

$$K = \frac{5 \cdot 0{,}11 - 30{.}01}{25} = 0{,}1; \quad C = 100 \cdot 0{,}1 \cdot \frac{50}{0{,}13 \cdot 40} = 96{,}15\ \%.$$

Коэффициент нормальности для известняка здесь вычисляется по общей формуле: $K = \frac{A_1K_1Q_1 - A_2K_2Q_2 + A_3K_3Q_3 \cdot \ldots \pm A_nK_nQ_n}{V}$.

Здесь $A_1, A_2, A_3, \ldots$ об'емы растворов, которые берутся в избытке; An—об'ем раствора, который мы выпускаем из бюретки; V—об'ем взятого для титрования раствора или, как в данном случае, об'ем на который расчитана навеска. K_1, $K_2 - K_n$ —соответсвующие коэффициенты нормальности: $Q_1Q_2 - Q_n$ —коэффициенты перехода, которые в данном случае равны единице.

Процентное содержание вычисляется по формуле: $C = 100 \cdot K \cdot \frac{Э}{p \cdot m}$;

здесь K есть коэффициент нормальности; Э—грамм-эквивалент исследуемого вещества; p—навеска; m—есть знаменатель дроби, показывающей, в какой части литра растворена навеска. Так как навеска известняка расчитывалась на 25 кб. см. т. е. на $^1/_{40}$ часть литра, то $m = 40$.

Если некоторое количество железа перейдет в раствор в виде $FeCl_3$, то это не отразится на результатах, так как соляная кислота, затраченная на растворение окиси железа, будет принимать участие в титровании.

$$FeCl_3 + 3\,HOH \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3\,HCl$$
$$3\,HCl + 3\,NaOH = 3\,NaCl + 3\,H_2O.$$

Мешать может только обильный осадок $Fe(OH)_3$, препятствуя определению титрования по изменению окраски индикатора.

---

[1]) Если нерастворимого остатка мало и он не слишком мутит раствор, титрование можно производить, не фильтруя.

[2]) Подробности см. „Курс об'емного анализа". Н. А. Тананаева, 2-е издан. 1924 г., стр. 30, 30.

[3]) Там же, стр. 37—38.

Иодометрия.

Химизм определения. Сущность иодометрического определеняя сводится к тому, что данная навеска, как и в предшествующем случае, пересыщается избытком соляной кислоты. Остаток последней обрабатывается избытком KI и KIO_3, причем выделяется иод по уравнению:

$$6\,HCl + 5\,KI + KIO_3 = 6\,KCl + 3\,H_2O + 3\,I_2.$$

Выделяющийся при реакции иод в количестве, эквивалентном остатку HCl, оттитровывается гипосульфитом.

Могущее находится в растворе хлорное железо также реагирует с KI с выделением иода, обусловливая равновесную реакцию:

$$2\,FeCl_3 + 2\,KI \rightleftarrows 2\,FeCl_2 + 2\,KCl + I_2.$$

Эта реакция идет далеко в сторону выделения иода. Однако, если реакцию вести в присутствии сегнетовой соли и бикарбоната натрия, реакция пойдет количественно в обратном направлении:[1])

$$2\,FeCl_2 + I_2 + 2\,NaHCO_3 = 2\,NaI + H_2O + 2\,CO_2 + 2\,FeOCl.$$

Сегнетовая соль прибавляется для того, чтобы не выпадала основная соль окисного железа. Очевидно, что в присутствии сегнетовой соли и бикарбоната натрия хлорное железо не способно выделять иод из KI.

Само собою разумеется, что бикарбонат можно прибавлять лишь тогда, когда вся соляная кислота прореагирует с KI и KIO_3.

Техника определения. Навеску растворяют в 50 кб. см. соляной кислоты при слабом нагревании, фильтруют и промывают. К остатку прибавляют некоторый, наприм., полуторный избыток (по отношению к 25 кб. см. остатка HCl) KI и KIO_3. $\frac{6\,HCl\,.\,25}{6\,.\,10\,.\,1000} \rightarrow \frac{5\,KI\,.\,25}{6\,.\,10\,.\,1000} \rightarrow \frac{KIO_3\,.\,25}{6\,.\,10\,.\,1000}$, т. е. около 1 гр. KI и 0,15 — 0,2 гр. KIO_3. Вследствие промывания, раствор HCl делается значительно разбавленнее сравнительно с первоначально взятым. В разбавленных растворах реакция идет несколько медленнее, а потому, прибавив к остатку HCl раствор KI и KIO_3, закрывают часовым стеклом и ожидают пять минут. Только после этого прибавляют около одного грамма сегнетовой соли, около 0,4 гр. $NaHCO_3$ и титруют гипосульфитом в присутстви крахмала.

Вычисление. Допустим, что для данного случая нам удалось отвесить ровно 0,1250 гр., т. е. величину, точно отвечающую теоретически расчитанной. В таком случае мы можем взять для вычисления более простую формулу: 100 . K . n, где n есть величина обратная нормальности. Так как в данном случае мы оперируем с децинормальными растворами, то формула в данном частном случае примет вид—1000 . K.

Допустим, что на титрование выделившегося иода затрачено 30,96 кб. см. децинормального раствора гипосульфита. На основании изложенных данных имеем:

$$K = \frac{50\,.\,0{,}11 - 30{,}96\,.\,0{,}1}{25} = 0{,}09616; \quad C = 1000\,.\,0{,}09616 = 96{,}16\ \%.$$

Прим.—Иодометрическое определение, как и определение по методу насыщения, дает суммарное количество $CaCO_3$ и $MgCO_3$.

Манганатометрия.

Химизм определения. Навеска известняка после растворения обрабатывается избытком щавелевой кислоты. Конечно, в присутствии свободной соляной кислоты полного осаждения не произойдет. В виду этого, необходима нейтрализация аммиаком, который должен прибавляться небольшими порциями. Иначе

[1]) См. Н. А. Тананаев: „Курс объемного анализа", 2 изд. 1924 г., 154—155 стр.

говоря, осаждение CaC_2O_4 будет поставлено в такие условия, при которых исключается, по возможности, явление сопряженного осаждения, и MgC_2O_4 будет находиться в растворе.

Очевидно, что при манганатометрическом определении известняка мы можем получить процентное содержание только для $CaCO_3$, а по разности с результатами, полученными при помощи предшествующих методов мы можем определить процентное содержание и $MgCO_3$.

Техника определения. После растворения навески, фильтрования и промывания раствор нагревают до начинающегося кипения и прибавляют к нему 50 кб. см. децинормального раствора щавелевой кислоты. Из горячего и кислого раствора выпадает часть CaC_2O_4 в виде плотных кристаллических зерен. Прибавляя небольшими порциями, нейтрализуют аммиаком до ощутимого запаха. Дают осадку отсесть, фильтруют в коническую колбу и промывают осадок холодной водой. Фильтрат нагревают до 70—80° прибавляют 10 кб. см. H_2SO_4 (1 : 4) и титруют марганцовокислым калием (K = 0,1). Допустим, на титрование остатка щавелевой кислоты затрачено 30,63 кб см. Навеска оказалась равной 0,1300 гр. Отсюда находим:

$$K = \frac{50 . 0,1 - 30,36 . 0,1}{25} = 0,09856;\ C = 100 . \frac{0,09856}{0,13 . 40} = 94,77\ \%$$

Для $CaCO_3$ и $MgCO_3$ мы нашли по методу насыщения 96,15.

Манганатометрическое определение для одного только $CaCO_3$ дало 94,77 %. Отсюда—96,15 — 94,77 = 1,38 % $MgCO_3$,

Приведенный способ вычисления быстрый, но не точный, применимый только в случаях очень малого содержания $MgCO_3$ в известняке. Более точный способ вычисления производится следующим образом.

Так как $MgCO_3$ обладает меньшим молекулярным весом (84), чем $CaCO_3$ (100), то, очевидно, титруя соляной кислотой $CaCO_3$ вместе с $MgCO_3$, мы находим повышенный процент для $CaCO_3$ в отношении $^{100}/_{84}$. Так, напр., в случае сто процертной примеси (т. е. в случае, если бы весь известняк состоял из $MgCO_3$), мы нашли бы для известняка $^{100 \cdot 100}/_{84}$ = 119 05% $CaCO_3$. Иначе говоря, каждый процент примеси $MgCO_3$ повышает процентное содержание $CaCO_3$ в известняке на 0,19 %. Отсюда, вычитая из повышенного процентного содержания $CaCO_3$ в известняке (найденного по методу насыщения) действительное содержание $CaCO_3$ (найденное манганатометрическим путем), мы находим повышенное содержание $MgCO_3$. Чтобы найти истинное содержание $MgCO_3$, нужно умножить разницу на $^{84}/_{100}$. Умножая в данном случае 1,37 на $^{84}/_{100}$, находим действительное содержание $MgCO_3$ в известняке равным 1,15 %.

Об'емноаналитическое определение $MgCO_3$ по BUlli [1]).

Химизм реакции. Сущность определения $MgCO_3$ по BUlli выражается двумя уравнениями:

$$MgCl_2 + 2\,NH_4Cl + K_4FeCy_6 = Mg(NH_4)_2FeCy_6 + 4\,KCl$$
$$K_4FeCy_6 + 2\,NH_4Cl + ZnSO_4 = Zn(NH_4)_2FeCy_6 + 2\,KCl + K_2SO_4.$$

Как видно из уравнения, дело сводится к тому, что данный об'ем соли магния обрабатывается избытком раствора K_4FeCy_6; остаток последнего титруют раствором $ZnSO_4$, применяя в качестве индикатора $UO_2(NO_3)_2$. Для понижения растворимости $Mg(NH_4)_2FeCy_6$ прибавляют спирт.

Ион кальция дает также осадок с желтою солью, поэтому определение магния в известняке возможно только после удаления иона кальция.

Техника определения. Путем перекристаллизации готовят чистый цинковый купорос , $ZnSO_4 . 7\,H_2O$, приготовляют 0,1 N раствор его и устанавливают

[1]) BUlli und Fernandes—Zeit. anal Chem. X. IV. (1624), 235.

по нему децинормальный раствор K_4FeCy_6. Для этой цели берут 10 кб. см. раствора K_4FeCy_6, разбавляют до 50—60 кб. см. водой, прибавляют такое количество твердого нашатыря, чтобы он составлял 10 % всего раствора, т. е. 5—6 гр., нагревают до 40—50°, прибавляют двадцатую часть (3—5 кб. см.) теплого спирта и титруют раствором $ZnSO_4$. Конец титрования узнают посредством индикатора, азотнокислого уранила, раствор которого в количестве нескольких капель помещают на крышке фарфорового тигля. Время от времени посредством капилярной пипетки вынимают раствор из стакана, помещают рядом с раствором $UO_2(NO_3)_2$ и перемешивают. Если в стакане есть хотя бы немного желтой соли, то капля раствора уранила дает интенсивное краснобурое окрашивание с каплей, вынутой из раствора.

Прекращение окрашивания $UO_2(NO_3)_2$ служит признаком конца титрования.

Затем отвешивают навеску известняка. Предположим, что известняк целиком состоит из $MgCO_3$, тогда $\frac{84 \cdot 250}{2 \cdot 10 \cdot 1000} = 1{,}050$ гр. представит навеску на 250 кб. см. [1]) Допустим, нам удалось точно отвесить 1,050 грамм., что дает нам возможность применить формулу $100 \cdot K \cdot n$.

Навеску ссыпают в стакан, заливают ее небольшим количеством воды и растворяют в возможно малом количестве соляной кислоты.

Фильтруют, промывают, к горячему фильтрату прибавляют нагретый до кипения раствор, содержащий 1,5 гр. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и нейтрализуют аммиаком до запаха. Мутный раствор фильтруют, осадок опять растворяют в соляной кислоте и снова нейтрализуют аммиаком. Осадок промывают холодной водой. Фильтрат, содержащий ион магния, выпаривают на двойной сетке до удаления аммиака (запах должен исчезнуть), доводя об'ем до 50—60 кб. см. Теперь прибавляют 3 гр. твердого нашатыря, 10 кб. см. раствора желтой соли и 3—5 кб. см. спирта. После перемешивания титруют остаток желтой соли посредством раствора $ZnSO_4$. Допустим, на титрование остатка желтой соли затрачено 6,50 кб. см. раствора $ZnSO_4$.

Данные для вычисления. Взята навеска 1,050 гр., расчитанная для приготовления 250 кб. см. 0,1 раствора. В виду малого содержания $MgCO_3$ в известняке вся навеска была использована для одной титрации.

Взято 10 кб. см. раствора K_4FeCy_6 ($K = 0{,}1$), на титрование остатка затрачено 6,5 кб. см. раствора $ZnSO_4$. Отсюда

$$K = \frac{10 \cdot 0{,}1 - 6{,}5 \cdot 0{,}1}{250} = 0{,}001400; \quad C_{MgCO_3}^{\%} = 1000\,K = 1{,}40\ \%.$$

След., в известняке содержится 1,40 % $MgCO_3$.

Прим.,—Способ Bulli опубликован недавно, и подробных сведений о его применимости в литературе не имеется.

ЛИТЕРАТУРА.

1. *Pellet.* Влияние силикатов и других посторонних веществ на определение CaO в обожженном известняке или известковом молоке посредством раствора сахара. B. A. XVIII, 104 [Зап 1900. 21, 398]

2. *Stiepel.* Калориметр для определения %% содержания извести в обожженном известковом камне. Z. 1901, 897 [Зап. 1902, 3, 39].

3. *Ф. Тигер.* Определение магнезии в известковом камне ускоренным способом. Зап. 1903, 20 485. 485.

4. *V. Stanek, Milbauer.* Определение CO_2 в присутствии сульфитов, сульфидов и органических веществ. Z. 1903, 572. [В.С.П. 1903. 45, 780].

5. *A. Wohl.* Простое определение углекислоты в углекислых солях. В. С. П. 1904, 7,265.

6. *G, Berju, Kasinenko.* О применении азотно-аммиачной соли к определению CaO в обожженной извести. [В.С.П. 1905, 35, 375].

---

[1]) Точнее было бы сказать: навеска расчитана таким образом, чтобы для разложения потребовалось 250 кб. см. 0,1 соляной кислоты.

7. *W. Kopperschaar* Новый способ определения $MgCO_3$ в известняках. Z. anal. Ch. 1905, 184. [B.C.П. 1905, 39, 517; G.C. 1905, XXV, 4]
8. *М. Ляховец.* Оценка известняка на свекло-сахарных заводах на основании его химического анализа. Зап. 1907, 9, 400
9. Определение MgO и HP_3O_4 в известковом камне. C. Z. 1908, 28. [B. C. П. 1908, 17, 554]
10. *Ю. Любченко.* Из лабораторной практики. Зап. 1908. 6, 407.

V. Техническая оценка известняков.

Проф. И. А. Кухаренко.

На основании всего вышеизложенного нормальным известняком в условиях свеклосахарного производства мы будем считать известняк, содержащий:

Углекислого кальция не менее . . .	95 %
Углекислого магния не более . . .	1,5 %
Сернокислого кальция не более . .	0,25 %
Окисей калия и натрия не более . .	0,25 %

Известняк, уклоняющийся от нормального, может быть принят заводом с надлежащей скидкой в том случае, если он содержит:

Углекислого кальция не менее	92 %
Углекислого магния не более	2,5 %
Сернокислого калия не более	0,4 %
Окисей калия и натрия не более. . .	0,5 %

Известняки, стоящие ниже указанного допустимого нижнего предела, к приемке на заводы не допускаются. Они могут быть принимаемы по особой расценке и в этом случае складываются в особые штабеля для обжига в строительную известь.

Теперь остается лишь выбрать формулу для исчисления скидок на известняк, который по своему составу несколько отступает от нормального Для этой цели известна формула, предложенная Штоманом для германских известняков: 100 — (90 — x) 3,5, составленная в предположении, что нормальный известняк должен содержать 90 % $CaCO_3$. Цена такого известняка принимается за 100, а отступлению на 1 % $CaCO_3$ от нормы соответствует скидка в 2—4 % стоимости. Таким образом, Штоман основывает оценку известняка исключительно на содержании углекислого кальция. Это не вполне правильно, как мы уже видели раньше, так как ценность известняка в условиях сахарного производства определяется не только количеством посторонних примесей, но и их качеством.

Исходя из этого М. Ляховец [8, см. предыдущий перечень литературы] предлагает расширить рамки формулы Штомана так, чтобы она отражала, хотя бы отчасти и качество примесей. По этому автору, видоизмененная формула представляется в следующем виде:

$$X - \{(A - A')\,3{,}5 + [(a + b + c) - (a' + b' + c')]\,3{,}5\} \quad . \quad . \quad (1)$$

где

X — цена единицы веса нормального известняка,
A′ — содержание $CaCO_3$ в данном известняке
a — „ $MgCO_3$ „ „
b — „ $CaSO_4$ „ „
c — „ K_2O „ „
A — содержание $CaCO_3$ в нормальном известняке,
a′ — „ $MgCO_3$ в нормальном известняке,
b′ — „ $CaSO_4$ в нормальном известняке,
c′ — „ K_2O в нормальном известняке.

Исходя из принятого нами выше состава нормального известняка, общая формула (1) для этого конкретного случая приобретает следующий вид:

$$100 - \{(95 - A')\,3{,}5 + [(a + b + c) - (1{,}5 + 0{,}25 + 0{,}25)]\,3{,}5\}$$

или

$$100 - \{(95 - A')\,3{,}5 + [(a + b + c) - 2]\}\,3{,}5 \ldots\ldots (2)$$

Допустим, для примера, нами принимается известняк такого состава: $CaCO_3$ — 92 %, $MgCO_3$ — 2,5 %, $CaSO_4$ — 0,4 %. K_2O — 0,5 %, т. е. такой, состав которго мы считаем крайним пределом, допустимым к приемке. Допустим, что по договору пуд известняка нормального состава оплачивается 24 коп. Для этого конкретного случая формула дает такой результат:

$$100 - \{(95 - 92)\,3{,}5 + [(2{,}5 + 0{,}4 + 0{,}5) - 2]\,3{,}5 = 100 - (3 \times 3{,}5 + 1{,}4 \times 3{,}5) = 84{,}6$$

Результат 84,6 показывает, что за данный известняк по договору нужно уплатить 84,6 % условленной цены, т. е. $\frac{24 \times 84{,}6}{100} = 20{,}3$ коп. за пуд.

В заключение предлагаем проект условий на поставку известкового камня свекло-сахарным заводам, пункты которого должны найти свое отражение в договорах.

Проект.

УСЛОВИЯ

на поставку известкового камня свекло-сахарным заводам.

1. Известковый камень доставляется заводу в кусках весом 15—20 фунтов при этом количество камней, отступающих от этого веса в обе стороны, не должно превышать 10 % от веса всей партии.

2. При приемке партии известкового камня на заводе, от него отбирается средняя проба, которая подвергается в лаборатории завода химическому исследованию.

3. Окончательная приемка камня оформляется по получении от лаборатории результатов исследования, каковые полагаются также в основу расчета с поставщиками.

4. Известняком нормального состава считается таковой, который в 100 частях сухого вещества содержит: углекислого кальция 95 %, углекислого магния 1,5 %, сернокислого кальция 0,25 %, окисей калия и натрия 0,25 %.

5. Для единицы веса такого нормального известняка устанавливается договаривающимися сторонами основная цена.

6. Известняк, уклоняющийся от нормального, может быть принят заводом с надлежащей скидкой в том случае, если он содержит: углекислого кальция не менее 92 %, углекислого магния не более 2,5 %, сернокислого кальция не более 0,4 %, окисей калия и натрия не более 0,5.

7. Известняки, обладающие составом ниже указанного допустимого нижнего предела, к приемке на заводы для целей очистки соков не допускаются. Они могут быть принимаемы по особой расценке для целей обжига в строительную известь.

8. В случае, если завод отказывается принять известняк, не удовлетворяющий вышеприведенным условиям, поставщик обязан забрать неудовлетворяющую условиям поставки партию известняка обратно.

9. Скидка на известняк, в случае если он отклоняется в допустимых пределах от нормального известняка, исчисляется по формуле (95 — X) 3,5, где X — содержание углекислого кальция в поставленном известняке. Результат выражает скидку в %% от основной цены.

10. Полученная в результате такого вычисления скидка увеличивается на обсолютную величину влажности в данной партии известняка.

11. В случае, если поставленная партия известняка по своему качеству выше нормального известняка, поставщик имеет право на соответствующую добавку к основной цене, которая вычисляется по формуле: X — 95 и выражается в %% к основной цене.

12. Если завод, вследствие неисполнения поставщиком пункта 1 настоящих условий, понесет расход на раскол крупных камней, то таковой всецело относится за счет поставщика.

13. В случае возникновения спора по применении этих условий между поствщиками и заводоуправлением таковой решается в обычном порядке. Разногласия относительно химического состава партии известняка решаются исследованием образца известняка в лаборатории, избранной при подписании договора по соглашению сторон.

(Получена редакцией 20 марта 1925 г.).

Новое в литературе.

Иодометрические определения сахаров в молоке. Kolthoff, Ch. Cbl. 1923, IV, 27. (Pharm. Weekblad, 394—402, Utrecht). При определении лактозы в молоке к 5 кб. см. сыворотки прибавляют 25 кб. см. 0,1 N иода и 25 кб. см. 2 N раствора соды, через 25 минут подкисляют и титруют обратно гипосульфитом (1 кб. см. $Na_2S_2O_3$ = 18 мгр. гидрата лактозы). Определение фруктозы в присутствии глюкозы производится так: окисляют глюкозу иодным раствором с прибавлением NaOH, как указано выше. По истечении 15 мин. подкисляют HCl. Избыток соды удаляют сначала 10 % раствором Na_2SO_3, а затем таким же 1% раствором нейтрализуют в присутствии метилоранжа, доливают до метки 100 кб. см. и в 25 кб. см. определяют фруктозу по Schoorl'ю.

Глюкоза, фруктоза и сахароза при одновременном присутствии определяются следующим образом. Сначала определяют глюкозу и фруктозу, инвертируя по Ellenberg'у получасовым нагреванием в кипящей бане в присутствии 0,02 N HCl, нейтрализуют и определяют иодометрически общее содержание глюкозы. Глюкоза II—глюкоза I = глюкозе в сахарозе. На каждые 100 мгр. фруктозы необходимо уменьшать результат, полученный для глюкозы, на 0,1 кб. см. (в обоих случаях). Если одновременно присутствуют: глюкоза—фруктоза—сахароза—декстрин (патока), то поступают так. Декстрин инвертируется нагреванием в течение 1 часа в кипящей бане в присутствии N соляной кислоты и затем определяется увеличением после этого полученной глюкозы. Если в присутствии сахарозы или фруктозы наступает бурое окрашивание, то раствор обесцвечивают животным углем. При определении лактозы в присутствии большого количества сахарозы следует предпочитать соду, а не едкий натр.

М. С. Философов.

писи так, чтобы их можно было легко отделить, не испортив рукописи и рисунка. Нумерация и название рисунков должны быть повторены под ними на рукописи. Ввиду значительных затрат, связанных с изготовлением клише, редакция просит авторов сокращать число рисунков до возможного минимума, ограничиваясь лишь безусловно необходимым, без чего понимание текста было бы затруднено.

Обозначение мер должно приводиться в рукописях обязательно в метрической системе; обозначение разного рода единиц, источников и проч — в общепринятой международной системе. При сокращении всех этих обозначений обязательно пользоваться системой, принятой „Записками", которая печатается в заглавном полулисте каждого тома. Просьба к авторам, щадя труд редактора и корректора, строго придерживаться в рукописях опубликованной единообразной системы обозначения.

Из-за отсутствия средств редакция пока не в состоянии оплачивать авторский гонорар, поэтому все присылаемые для напечатания статьи будет считать бесплатными.

За счет авторов по себестоимости могут быть изготовлены для них отдельные оттиски статей. О желании получить таковые на означенных условиях авторы благоволят делать об этом пометку на первом листе рукописи с указанием количества оттисков, а также должны ли оттиски быть в обложке или без таковой.

Рукописи и письма просят направлять по адресу редактора „Научных Записок" проф. И. А. Кухаренко, Киев, Политехнический Институт, указывая на конверте фамилию и подробный адрес отправителя. Денежные переводы просят направлять в Киевское Отделение Промбанка (Киев, ул. Воровского, № 25) на текущийсчет **№ 208** Государственного Экспериментального Института Сахарной Промышленности, посылая одновременно открыткой редакции (по адресу Киев, Политехнический Институт, проф. И. А. Кухаренко) извещение с указанием, для какой цели высланы деньги, а также четко имя, отчество, фамилию и подробный адрес посылающего для ответа.

Во избежание утери выпусков и т. д., редакция просит разборчиво писать **точный** адрес, по которому подписчик желает получать „Научные Записки", своевременно извещать ее о перемене адреса и о неполучении очередного выпуска „Научных Записок" ставить ее в известность не позже получения следующего выпуска. При неисполнении этого условия редакция слагает с себя ответственность за утрату отдельных выпусков.

Редакция „Научных Записок", стремясь к вовлечению в коллективное творчество широких кругов техников, приглашает всех читателей высказывать свои пожелания относительно тех изменений и улучшений в журнале, какие, поих мнению, следует осуществить для наиболее целесообразной постановки этого издания. Такого рода указания и советы редакция будет принимать с благодарностью и воспользуется ими для дальнейшего развития „Научных Записок".

В интересах осведомления широких кругов читателей „Научных Записок" о появляющихся в свет новых изданиях, редакция просит авторов и издателей присылать ей новые издания, сведения о которых будут немедленно помещаться в очередных выпусках „Научных Записок".

ПОДПИСНАЯ ЦЕНА „ЗАПИСОК“

ДЕСЯТЬ РУБ. ЗА ТОМ

ДЛЯ РАБОТАЮЩИХ В САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ПЯТЬ РУБЛЕЙ

ОБ'ЯВЛЕНИЯ

в „Научных Записках“

ПОМЕЩАЮТСЯ НА УСЛОВИЯХ ПО СОГЛАШЕНИЮ

РЕДАКЦИЯ ПРЕДЛАГАЕТ „ЗАПИСКИ“ в обмен на научные и технические журналы, издаваемые как в С.С.С.Р., так и заграницей

ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ „ЗАПИСОК“ на условиях обмена редакция просит уведомить ее, сколько экземпляров „ЗАПИСОК“ желательно получать и в обмен на какие издания

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ

ОСТАВШИЕСЯ ПОЛНЫЕ

КОМПЛЕКТЫ

1, 2, 3-го томов „ЗАПИСОК“

ПО ПОДПИСНОЙ ЦЕНЕ

Денежные переводы редакция просит направлять в Киевское Отделение Промбанка (Киев, ул. Воровского № 25) на текущий счет № 208 Государственного Экспериментального Института Сахарной Промышленности, посылая одновременно открыткой уведомление редакции (по адресу: Киев, Политехнический Институт, проф. И. А. Кухаренко) с указанием, для какой цели деньги высланы и адрес для ответа.

Київськ. Окрліт № 20904. Друк. КПІ. Зам. 523—1000.